

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 23/00

[12] 发明专利申请公开说明书

C08L 67/00 C08L 69/00

C08L 51/00 C08J 3/00

[21] 申请号 01125211.1

[43] 公开日 2002 年 3 月 20 日

[11] 公开号 CN 1340558A

[22] 申请日 2001.8.31 [21] 申请号 01125211.1
[30] 优先权
[32] 2000.9.3 [33] US [31] 60/230,227
[71] 申请人 罗姆和哈斯公司
地址 美国宾夕法尼亚
[72] 发明人 J·E·威尔 周春雄 M·C·威尔斯
吴俊成 曾繁文 E·P·道弗提

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所
代理人 任宗华

权利要求书 15 页 说明书 41 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 高固含量聚合物添加剂体系：组合物，方法，和其产品

[57] 摘要

本发明提供含有液体组分和固体组分的聚合物添加剂体系及其制备方法，其中所述固体组分的重量分数大于 50%。本发明还提供包括聚合物组分和含有液体组分和固体组分的聚合物添加剂体系的聚合物组合物及其制备方法，其中所述固体组分的重量分数大于 50%。所公开的组合物和方法适用于制备聚合物材料和由其生产的制品。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种聚合物添加剂体系，包含：

a) 液体组分，和

b) 固体组分，所述固体组分包括聚合物添加剂粒子，所述聚合物添加剂粒子包括：

(i) 第一群聚合物粒子，和

(ii) 第二群聚合物粒子，

其中所述第一群聚合物粒子的平均粒径比所述第二群聚合物粒子的平均粒径大至少 50%，和

其中所述第一群和第二群中聚合物粒子的组成基本相同，和

其中所述固体组分的存在量大于 50%（重），所述重量百分率是基于所述聚合物添加剂体系的总重量。

2. 权利要求 1 的聚合物添加剂体系，其中所述液体组分的存在量为至少 1%（重），所述重量百分率是基于所述聚合物添加剂体系的总重量。

3. 权利要求 1 的聚合物添加剂体系，其中所述液体组分的存在量为至多 50%（重），所述重量百分率是基于所述聚合物添加剂体系的总重量。

4. 权利要求 1 的聚合物添加剂体系，其中所述固体组分的存在量为至少 55%（重），所述重量百分率是基于所述聚合物添加剂体系的总重量。

5. 权利要求 1 的聚合物添加剂体系，其中所述聚合物添加剂粒子的存在量为至多 99%（重），所述重量百分率是基于所述聚合物添加剂体系的总重量。

6. 权利要求 1 的聚合物添加剂体系，其中所述液体组分包含至少 5%（重）水，所述重量百分率是基于所述聚合物添加剂体系的液体组分的总重量。

7. 权利要求 1 的聚合物添加剂体系，其中所述液体组分包含至多

100%(重)水,所述重量百分率是基于所述聚合物添加剂体系的液体组分的总重量。

8. 权利要求1的聚合物添加剂体系,其中所述液体组分包含至少一种选自以下组的液体:水、有机溶剂、醇类、酯类、增塑剂、乳液稳定剂、消泡剂、匀染剂、抗微生物剂、杀霉菌剂、防霉剂、UV稳定剂、润滑剂、油、染料、流变改性剂、热稳定剂、共稳定剂、抗氧化剂、脱模剂、低聚物、单体、交联剂、枝联剂、固化剂、反应物、和液态聚合物添加剂。

9. 权利要求1的聚合物添加剂体系,其中所述液体组分基本上不含水。

10. 权利要求1的聚合物添加剂体系,其中所述聚合物添加剂粒子包含至少一种选自以下组的聚合物添加剂:抗冲改性剂;加工助剂;润滑加工助剂;光学改性剂;空心球;蜡;调色剂;抗静电剂;纤维素材料;油;流变改性剂;粉末流动助剂;熔体流动助剂;分散助剂;增塑剂;填料;光学改性剂;表面粗糙度改性剂;表面化学改性剂;粘合改性剂;表面硬化剂;增容剂;扩散隔膜改性剂;硬化剂;柔软剂;脱模剂;加工改性剂;发泡剂;隔热剂;导热剂;电绝缘剂;导电剂;生物降解剂;内含脱模剂;偶联剂;阻燃剂;消烟剂。

11. 权利要求1的聚合物添加剂体系,其中所述聚合物添加剂粒子为球形。

12. 权利要求1的聚合物添加剂体系,其中所述第一群聚合物添加剂粒子的平均粒径在10至50 000nm的范围内。

13. 权利要求12的聚合物添加剂体系,其中所述第一群聚合物添加剂粒子的平均粒径在30至15 000nm的范围内。

14. 权利要求12的聚合物添加剂体系,其中所述第一群聚合物添加剂粒子的平均粒径在50至1 000nm的范围内。

15. 权利要求1的聚合物添加剂体系,其中所述第二群聚合物添加剂粒子的平均粒度在约10至50 000nm的范围内。

16. 权利要求1的聚合物添加剂体系,其中所述体系为以下至少一

种形式：乳液、悬浮液、分散体、胶乳、或湿滤饼。

17. 权利要求 1 的聚合物添加剂体系，其中所述固体组分还包含以下至少之一：蜡；颜料；遮光剂；填料；片状粘土；调色剂；抗静电剂；金属；阻燃剂；热稳定剂；共稳定剂；抗臭氧剂；纤维素材料；抗冲改性剂；加工助剂；润滑加工助剂；内润滑剂；外润滑剂；油；流变改性剂；粉末流动助剂；熔体流动助剂；分散助剂；UV 稳定剂；增塑剂；填料；玻璃纤维；光学改性剂；表面粗糙度改性剂；表面化学改性剂；粘合改性剂；表面硬化剂；增容剂；扩散隔膜改性剂；硬化剂；柔软剂；脱模剂；加工改性剂；发泡剂；隔热剂；导热剂；电绝缘剂；导电剂；生物降解剂；抗静电剂；内含脱模剂；偶联剂；阻燃剂；消烟剂；防滴剂；和着色剂。

18. 一种聚合物添加剂体系的制备方法，所述聚合物添加剂体系包含液体组分和固体组分，其中所述固体组分包含聚合物添加剂粒子，所述方法至少包括以下步骤：

(a) 提供包括第一群聚合物粒子和第二群聚合物粒子的水乳聚合反应混合物，其中所述聚合物粒子的存在量为至多 50%（重），所述重量百分率是基于所述乳液聚合反应混合物的总重量；

(b) 使所述水乳聚合反应混合物中的第一组一或多种烯属不饱和单体聚合，其中所述聚合物粒子的重量百分率增至大于 50%（重），所述重量百分率是基于所述乳液聚合反应混合物的总重量，其中所述聚合物粒子群至少之一的平均粒径增加，所述第一和第二群聚合物粒子的平均粒径彼此相差至少 50%，所述第一群和第二群中聚合物粒子的组成基本相同。

19. 权利要求 18 所述聚合物添加剂体系的制备方法，其中通过混合包含所述第一群聚合物粒子的第一分散体与包含所述第二群聚合物粒子的第二分散体提供所述水乳聚合反应混合物。

20. 权利要求 18 所述聚合物添加剂体系的制备方法，其中所述第一群聚合物粒子与所述第二群聚合物粒子之重量比在 10: 90 至 90: 10 的范围内。

21. 权利要求 18 所述聚合物添加剂体系的制备方法, 其中所述烯属不饱和单体形成按弗克斯等式的 T_g 低于 25°C 的聚合物。

22. 权利要求 18 所述聚合物添加剂体系的制备方法, 还包括以下步骤:

(c) 使第二组一或多种烯属不饱和单体在所述第一和第二群聚合物粒子存在下接枝聚合形成与所述第一和第二群聚合物粒子表面相邻的聚合物, 其中所述第二组一或多种烯属不饱和单体与步骤(b)的所述第一组一或多种烯属不饱和单体相同或不同。

23. 权利要求 22 所述聚合物添加剂体系的制备方法, 其中所述第一组单体形成橡胶态芯聚合物, 所述第二组单体形成硬壳聚合物。

24. 权利要求 23 所述聚合物添加剂体系的制备方法, 其中所述橡胶态芯聚合物的存在量为 80 至 99% (重), 所述重量百分率是基于所述橡胶态芯和硬壳聚合物的总重量。

25. 权利要求 18 所述聚合物添加剂体系的制备方法, 其中所述第二群聚合物粒子由所述反应混合物中存在足量的过量肥皂而形成。

26. 权利要求 18 所述聚合物添加剂体系的制备方法, 其中所述第一群聚合物粒子由步骤(b)中所述单体的聚合而长大。

27. 权利要求 18 所述聚合物添加剂体系的制备方法, 其中所述第一群聚合物粒子不因步骤(b)中所述单体的聚合而长大。

28. 权利要求 18 所述聚合物添加剂体系的制备方法, 其中所述第一群聚合物粒子的平均粒径为至少 10nm。

29. 一种包含聚合物组分和聚合物添加剂组分的聚合物组合物, 其中所述聚合物组合物是通过至少包括以下步骤的方法制备:

(I) 形成包含所述聚合物组分和聚合物添加剂体系至少之一的共混物, 其中所述聚合物添加剂体系包含:

a) 液体组分, 和

b) 固体组分, 所述固体组分包括聚合物添加剂粒子, 所述聚合物添加剂粒子包括:

(i) 第一群粒子, 和

(ii) 第二群粒子,

其中所述第一群聚合物粒子的平均粒径比所述第二群聚合物粒子的平均粒径大至少 50%, 和

其中所述第一群和第二群中聚合物粒子的组成基本相同, 和

其中所述固体组分的存在量大于 50% (重), 所述重量百分率是基于所述聚合物添加剂体系的总重量。

30. 权利要求 29 的通过所述方法制备的聚合物组合物, 其中所述固体组分的存在量为至少 60% (重), 所述重量百分率是基于所述聚合物添加剂体系的总重量。

31. 权利要求 29 的通过所述方法制备的聚合物组合物, 其中所述聚合物添加剂粒子的存在量为至多 99% (重), 所述重量百分率是基于所述聚合物添加剂体系的总重量。

32. 权利要求 29 的通过所述方法制备的聚合物组合物, 其中所述液体组分包含至少 5% (重) 水, 所述重量百分率是基于所述聚合物添加剂体系的液体组分的总重量。

33. 权利要求 29 的通过所述方法制备的聚合物组合物, 其中所述液体组分包含至多 100% (重) 水, 所述重量百分率是基于所述聚合物添加剂体系的液体组分的总重量。

34. 权利要求 29 的通过所述方法制备的聚合物组合物, 其中所述液体组分包含至少一种选自以下组的液体: 水、有机溶剂、醇类、酯类、增塑剂、乳液稳定剂、消泡剂、匀染剂、抗微生物剂、杀霉菌剂、防霉剂、UV 稳定剂、润滑剂、油、染料、流变改性剂、热稳定剂、共稳定剂、抗氧化剂、脱模剂、低聚物、单体、交联剂、枝联剂、固化剂、反应物、和液态聚合物添加剂。

35. 权利要求 29 的通过所述方法制备的聚合物组合物, 其中所述液体组分基本上不含水。

36. 权利要求 29 的通过所述方法制备的聚合物组合物, 其中所述聚合物添加剂粒子包含至少一种选自以下组的聚合物添加剂: 抗冲改性剂; 加工助剂; 润滑加工助剂; 光学改性剂; 空心球; 蜡; 调色剂; 抗

静电剂；纤维素材料；油；流变改性剂；粉末流动助剂；熔体流动助剂；分散助剂；增塑剂；填料；光学改性剂；表面粗糙度改性剂；表面化学改性剂；粘合改性剂；表面硬化剂；增容剂；扩散隔膜改性剂；硬化剂；柔软剂；脱模剂；加工改性剂；发泡剂；隔热剂；导热剂；电绝缘剂；导电剂；生物降解剂；内含脱模剂；偶联剂；阻燃剂；消烟剂。

37. 权利要求 29 的通过所述方法制备的聚合物组合物，其中所述聚合物添加剂粒子为球形。

38. 权利要求 37 的通过所述方法制备的聚合物组合物，其中所述第一群聚合物添加剂粒子的平均粒径在 10 至 50 000nm 的范围内。

39. 权利要求 37 的通过所述方法制备的聚合物组合物，其中所述第一群聚合物添加剂粒子的组成与所述第二群聚合物添加剂粒子不同。

40. 权利要求 37 的通过所述方法制备的聚合物组合物，其中所述第一群聚合物添加剂粒子与所述第二群聚合物添加剂粒子的组成基本相同。

41. 权利要求 37 的通过所述方法制备的聚合物组合物，其中所述第二群聚合物添加剂粒子的平均粒径在 10 至 50 000nm 的范围内。

42. 权利要求 29 的通过所述方法制备的聚合物组合物，其中所述聚合物添加剂体系为以下至少一种形式：乳液、悬浮液、分散体、胶乳、液体、浆液、湿滤饼、糊、颗粒、粉末、和片。

43. 权利要求 29 的通过所述方法制备的聚合物组合物，其中所述固体组分还包含以下至少之一：蜡；颜料；遮光剂；填料；片状粘土；调色剂；抗静电剂；金属；阻燃剂；热稳定剂；共稳定剂；抗臭氧剂；纤维素材料；抗冲改性剂；加工助剂；润滑加工助剂；内润滑剂；外润滑剂；油；流变改性剂；粉末流动助剂；熔体流动助剂；分散助剂；UV 稳定剂；增塑剂；填料；玻璃纤维；光学改性剂；表面粗糙度改性剂；表面化学改性剂；粘合改性剂；表面硬化剂；增容剂；扩散隔膜改性剂；硬化剂；柔软剂；脱模剂；加工改性剂；发泡剂；隔热剂；导热剂；电绝缘剂；导电剂；生物降解剂；抗静电剂；内含脱模剂；偶联剂；阻燃剂；消烟剂；防滴剂；和着色剂。

44. 权利要求 29 的通过所述方法制备的聚合物组合物, 其中所述聚合物组分包含以下至少之一: 芳族聚酯、聚碳酸酯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯树脂、甲基丙烯酸甲酯共聚物、聚烯烃、聚卤代乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂、聚酰胺、环氧树脂、聚缩醛、聚氨酯、热固性树脂、聚酮、聚醚醚酮、及其共混物、接枝物、和共聚物。

45. 权利要求 29 的通过所述方法制备的聚合物组合物, 其中形成所述共混物时, 所述聚合物组分开始时在液相中。

46. 权利要求 29 的通过所述方法制备的聚合物组合物, 其中形成所述共混物时, 所述聚合物组分开始时在固相中。

47. 权利要求 29 的通过所述方法制备的聚合物组合物, 其中形成所述共混物之后, 所述聚合物组分在液相中。

48. 权利要求 29 的通过所述方法制备的聚合物组合物, 其中形成所述共混物之后, 所述聚合物组分在固相中。

49. 权利要求 29 的通过所述方法制备的聚合物组合物, 其中形成所述共混物时, 所述聚合物组分与所述塑料添加剂体系的至少一部分液体组分反应。

50. 权利要求 29 的通过所述方法制备的聚合物组合物, 其中形成所述共混物时, 所述聚合物组分与所述塑料添加剂体系的至少一部分固体组分反应。

51. 权利要求 29 的通过所述方法制备的聚合物组合物, 其中形成所述共混物时, 所述聚合物组分不与所述塑料添加剂体系的固体组分或所述塑料添加剂的液体组分反应。

52. 权利要求 29 的通过所述方法制备的聚合物组合物, 其中形成所述共混物时, 所述塑料添加剂体系的至少一部分固体组分与所述塑料添加剂的至少一部分液体组分反应。

53. 权利要求 29 的通过所述方法制备的聚合物组合物, 其中形成所述共混物时, 所述塑料添加剂体系的固体组分不与所述塑料添加剂的液体组分反应。

54. 权利要求 29 的通过所述方法制备的聚合物组合物, 其中形成

所述共混物时，所述塑料添加剂体系的至少一部分固体组分形成副产物。

55. 权利要求 29 的通过所述方法制备的聚合物组合物，其中形成所述共混物时，所述塑料添加剂体系的至少一部分液体组分形成副产物。

56. 权利要求 29 的通过所述方法制备的聚合物组合物，其中形成所述共混物时，所述塑料添加剂体系的固体组分和所述塑料添加剂的液体组分都不形成副产物。

57. 权利要求 29 的通过所述方法制备的聚合物组合物，其中形成所述共混物之后，所述共混物含有至少一部分所述塑料添加剂的液体组分。

58. 权利要求 57 的通过所述方法制备的聚合物组合物，其中形成所述共混物之后，所述共混物形成包含至少一部分所述塑料添加剂的液体组分的产品。

59. 权利要求 57 的通过所述方法制备的聚合物组合物，其中形成所述共混物之后，所述共混物形成基本上不含所述塑料添加剂的液体组分的产品。

60. 权利要求 29 的通过所述方法制备的聚合物组合物，其中形成所述共混物之后，所述共混物基本上不含所述塑料添加剂的液体组分。

61. 权利要求 29 的通过所述方法制备的聚合物组合物，其中所述聚合物组合物至少还含有第二聚合物添加剂体系。

62. 权利要求 61 的通过所述方法制备的聚合物组合物，其中形成所述共混物时，所述第二聚合物添加剂体系的至少一部分与所述第一聚合物添加剂体系的至少一部分反应。

63. 权利要求 61 的通过所述方法制备的聚合物组合物，其中形成所述共混物时，所述第二聚合物添加剂体系基本上不与所述第一聚合物添加剂体系反应。

64. 权利要求 61 的通过所述方法制备的聚合物组合物，其中形成所述共混物时，所述第二聚合物添加剂体系的至少一部分反应生成副产

物。

65. 权利要求 61 的通过所述方法制备的聚合物组合物，其中形成所述共混物时，所述第二聚合物添加剂体系基本上不反应生成副产物。

66. 权利要求 29 的通过所述方法制备的聚合物组合物，其中所述聚合物组合物还包含以下至少之一：蜡；颜料；遮光剂；填料；片状粘土；调色剂；抗静电剂；金属；阻燃剂；热稳定剂；共稳定剂；抗臭氧剂；纤维素材料；抗冲改性剂；加工助剂；润滑加工助剂；内润滑剂；外润滑剂；油；流变改性剂；粉末流动助剂；熔体流动助剂；分散助剂；UV 稳定剂；增塑剂；填料；光学改性剂；表面粗糙度改性剂；表面化学改性剂；粘合改性剂；表面硬化剂；增容剂；扩散隔膜改性剂；硬化剂；柔软剂；脱模剂；加工改性剂；发泡剂；隔热剂；导热剂；电绝缘剂；导电剂；生物降解剂；抗静电剂；内含脱模剂；偶联剂；阻燃剂；消烟剂；防滴剂；和着色剂。

67. 权利要求 29 的通过所述方法制备的聚合物组合物，其中形成所述共混物之后，所述共混物制成一种制品。

68. 权利要求 29 的通过所述方法制备的聚合物组合物，其中形成所述共混物之后，用所述共混物制成一种制品。

69. 权利要求 29 的通过所述方法制备的聚合物组合物，其中所述第一群粒子的平均粒径比所述第二群粒子的平均粒径大至少 50%。

70. 权利要求 29 的通过所述方法制备的聚合物组合物，其中所述液体组分的存在量为至少 1%（重），所述重量百分率是基于所述聚合物添加剂体系的总重量。

71. 权利要求 29 的通过所述方法制备的聚合物组合物，其中所述液体组分的存在量为至多 50%（重），所述重量百分率是基于所述聚合物添加剂体系的总重量。

72. 权利要求 29 的通过所述方法制备的聚合物组合物用作制品的用途。

73. 权利要求 29 的通过所述方法制备的聚合物组合物用作添加剂浓缩物的用途。

74. 包含聚合物组分和聚合物添加剂粒子的聚合物组合物的制备方法，所述方法至少包括以下步骤：

(I) 使所述聚合物组分与聚合物添加剂体系接触形成共混物，其中所述聚合物添加剂体系包含：

a) 液体组分，和

b) 固体组分，所述固体组分包括聚合物添加剂粒子，所述聚合物添加剂粒子包括：

(i) 第一群粒子，和

(ii) 第二群粒子，

其中所述第一群聚合物粒子的平均粒径比所述第二群粒子的平均粒径大至少 50%，和

其中所述第一群和第二群中聚合物粒子的组成基本相同，和

其中所述固体组分的存在量大于 50%（重），所述重量百分率是基于所述聚合物添加剂体系的总重量；和

(II) 从所述共混物中除去至少一部分所述液体组分。

75. 权利要求 74 的聚合物组合物制备方法，其步骤 (I) 中，所述液体组分的存在量为至少 1%（重），所述重量百分率是基于所述聚合物添加剂体系的总重量。

76. 权利要求 74 的聚合物组合物制备方法，其步骤 (I) 中，所述液体组分的存在量为至多 45%（重），所述重量百分率是基于所述聚合物添加剂体系的总重量。

77. 权利要求 74 的聚合物组合物制备方法，其步骤 (I) 中，所述固体组分的存在量为至少 60%（重），所述重量百分率是基于所述聚合物添加剂体系的总重量。

78. 权利要求 74 的聚合物组合物制备方法，其步骤 (I) 中，所述聚合物添加剂粒子的存在量为至多 99%（重），所述重量百分率是基于所述聚合物添加剂体系的总重量。

79. 权利要求 74 的聚合物组合物制备方法，其步骤 (I) 中，所述液体组分包含至少 5%（重）水，所述重量百分率是基于所述聚合物添

加剂体系的液体组分的总重量。

80. 权利要求 74 的聚合物组合物制备方法，其步骤 (I) 中，所述液体组分包含至多 100% (重) 水，所述重量百分率是基于所述聚合物添加剂体系的液体组分的总重量。

81. 权利要求 74 的聚合物组合物制备方法，其步骤 (I) 中，所述液体组分包含至少一种选自以下组的液体：水、有机溶剂、醇类、酯类、增塑剂、乳液稳定剂、消泡剂、匀染剂、抗微生物剂、杀霉菌剂、防霉剂、UV 稳定剂、润滑剂、油、染料、流变改性剂、热稳定剂、共稳定剂、抗氧化剂、脱模剂、低聚物、单体、交联剂、枝联剂、固化剂、反应物、和液态聚合物添加剂。

82. 权利要求 74 的聚合物组合物制备方法，其步骤 (I) 中，所述液体组分基本上不含水。

83. 权利要求 74 的聚合物组合物制备方法，其中所述聚合物添加剂粒子包含至少一种选自以下组的聚合物添加剂：抗冲改性剂；加工助剂；润滑加工助剂；光学改性剂；空心球；蜡；调色剂；抗静电剂；纤维素材料；油；流变改性剂；粉末流动助剂；熔体流动助剂；分散助剂；增塑剂；填料；光学改性剂；表面粗糙度改性剂；表面化学改性剂；粘合改性剂；表面硬化剂；增容剂；扩散隔膜改性剂；硬化剂；柔软剂；脱模剂；加工改性剂；发泡剂；隔热剂；导热剂；电绝缘剂；导电剂；生物降解剂；内含脱模剂；偶联剂；阻燃剂；和消烟剂。

84. 权利要求 74 的聚合物组合物制备方法，其中所述聚合物添加剂粒子为球形。

85. 权利要求 84 的聚合物组合物制备方法，其中所述第一群聚合物添加剂粒子的平均粒径在 30 至 50 000nm 的范围内。

86. 权利要求 84 的聚合物组合物制备方法，其中所述第一群聚合物添加剂粒子的组成与所述第二群聚合物添加剂粒子不同。

87. 权利要求 84 的聚合物组合物制备方法，其中所述第一群聚合物添加剂粒子与所述第二群聚合物添加剂粒子的组成基本相同。

88. 权利要求 84 的聚合物组合物制备方法，其中所述第二群聚合

物添加剂粒子的平均粒径在约 30 至约 50 000nm 的范围内。

89. 权利要求 74 的聚合物组合物制备方法, 其中所述聚合物添加剂体系为以下至少一种形式: 乳液、悬浮液、分散体、胶乳、液体、浆液、湿滤饼、糊、颗粒、粉末、和片。

90. 权利要求 74 的聚合物组合物制备方法, 其中所述固体组分还包含以下至少之一: 蜡; 颜料; 遮光剂; 填料; 片状粘土; 调色剂; 抗静电剂; 金属; 阻燃剂; 热稳定剂; 共稳定剂; 抗臭氧剂; 纤维素材料; 抗冲改性剂; 加工助剂; 润滑加工助剂; 内润滑剂; 外润滑剂; 油; 流变改性剂; 粉末流动助剂; 熔体流动助剂; 分散助剂; UV 稳定剂; 增塑剂; 填料; 光学改性剂; 表面粗糙度改性剂; 表面化学改性剂; 粘合改性剂; 表面硬化剂; 增容剂; 扩散隔膜改性剂; 硬化剂; 柔软剂; 脱模剂; 加工改性剂; 发泡剂; 隔热剂; 导热剂; 电绝缘剂; 导电剂; 生物降解剂; 抗静电剂; 内含脱模剂; 偶联剂; 阻燃剂; 消烟剂; 防滴剂; 和着色剂。

91. 权利要求 74 的聚合物组合物制备方法, 其中所述聚合物组分包含以下至少之一: 芳族聚酯、聚碳酸酯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯树脂、甲基丙烯酸甲酯共聚物、聚烯烃、聚卤代乙烯、聚酰胺、环氧树脂、聚缩醛、聚氨酯、和热固性树脂。

92. 权利要求 74 的聚合物组合物制备方法, 其中形成所述共混物时, 所述聚合物组分开始时在液相中。

93. 权利要求 74 的聚合物组合物制备方法, 其中形成所述共混物时, 所述聚合物组分开始时在固相中。

94. 权利要求 74 的聚合物组合物制备方法, 其中形成所述共混物之后, 所述聚合物组分在液相中。

95. 权利要求 74 的聚合物组合物制备方法, 其中形成所述共混物之后, 所述聚合物组分在固相中。

96. 权利要求 74 的聚合物组合物制备方法, 其中形成所述共混物时, 所述聚合物组分与所述聚合物添加剂体系的至少一部分液体组分反应。

97. 权利要求 74 的聚合物组合物制备方法, 其中形成所述共混物时, 所述聚合物组分与所述聚合物添加剂体系的至少一部分固体组分反应。

98. 权利要求 74 的聚合物组合物制备方法, 其中形成所述共混物时, 所述聚合物组分不与所述聚合物添加剂体系的固体组分或所述聚合物添加剂的液体组分反应。

99. 权利要求 74 的聚合物组合物制备方法, 其中形成所述共混物时, 所述聚合物添加剂体系的至少一部分固体组分与所述聚合物添加剂的至少一部分液体组分反应。

100. 权利要求 74 的聚合物组合物制备方法, 其中形成所述共混物时, 所述聚合物添加剂体系的固体组分不与所述聚合物添加剂的液体组分反应。

101. 权利要求 74 的聚合物组合物制备方法, 其中形成所述共混物时, 所述聚合物添加剂体系的至少一部分固体组分形成副产物。

102. 权利要求 74 的聚合物组合物制备方法, 其中形成所述共混物时, 所述聚合物添加剂体系的至少一部分液体组分形成副产物。

103. 权利要求 74 的聚合物组合物制备方法, 其中形成所述共混物时, 所述聚合物添加剂体系的固体组分和所述聚合物添加剂的液体组分都不形成副产物。

104. 权利要求 74 的聚合物组合物制备方法, 其中形成所述共混物之后, 所述共混物含有至少一部分所述聚合物添加剂的液体组分。

105. 权利要求 104 的聚合物组合物制备方法, 其中形成所述共混物之后, 所述共混物形成包含至少一部分所述聚合物添加剂的液体组分的产品。

106. 权利要求 104 的聚合物组合物制备方法, 其中形成所述共混物之后, 所述共混物形成基本上不含所述聚合物添加剂的液体组分的产品。

107. 权利要求 74 的聚合物组合物制备方法, 其中形成所述共混物之后, 所述共混物基本上不含所述聚合物添加剂的液体组分。

108. 权利要求 74 的聚合物组合物制备方法, 其中所述聚合物组合物至少还含有第二聚合物添加剂体系。

109. 权利要求 108 的聚合物组合物制备方法, 其中形成所述共混物时, 所述第二聚合物添加剂体系的至少一部分与所述第一聚合物添加剂体系的至少一部分反应。

110. 权利要求 108 的聚合物组合物制备方法, 其中形成所述共混物时, 所述第二聚合物添加剂体系基本上不与所述第一聚合物添加剂体系反应。

111. 权利要求 108 的聚合物组合物制备方法, 其中形成所述共混物时, 所述第二聚合物添加剂体系的至少一部分反应生成副产物。

112. 权利要求 108 的聚合物组合物制备方法, 其中形成所述共混物时, 所述第二聚合物添加剂体系基本上不反应生成副产物。

113. 权利要求 74 的聚合物组合物制备方法, 其中所述聚合物组合物还包含以下至少之一: 蜡; 颜料; 遮光剂; 填料; 片状粘土; 调色剂; 抗静电剂; 金属; 阻燃剂; 热稳定剂; 共稳定剂; 抗臭氧剂; 纤维素材料; 抗冲改性剂; 加工助剂; 润滑加工助剂; 内润滑剂; 外润滑剂; 油; 流变改性剂; 粉末流动助剂; 熔体流动助剂; 分散助剂; UV 稳定剂; 增塑剂; 填料; 光学改性剂; 表面粗糙度改性剂; 表面化学改性剂; 粘合改性剂; 表面硬化剂; 增容剂; 扩散隔膜改性剂; 硬化剂; 柔软剂; 脱模剂; 加工改性剂; 发泡剂; 隔热剂; 导热剂; 电绝缘剂; 导电剂; 生物降解剂; 抗静电剂; 内含脱模剂; 偶联剂; 阻燃剂; 消烟剂; 防滴剂; 和着色剂。

114. 权利要求 74 的聚合物组合物制备方法, 其中形成所述共混物之后, 所述共混物制成一种制品。

115. 权利要求 74 的聚合物组合物制备方法, 其中形成所述共混物之后, 用所述共混物制成一种制品。

116. 权利要求 74 的聚合物组合物制备方法, 其中所述聚合物组分为粉末形式。

117. 权利要求 74 的聚合物组合物制备方法, 其中所述聚合物组分

为湿滤饼形式。

118. 权利要求 74 的聚合物组合物制备方法，其中所述聚合物组分为熔体形式。

119. 权利要求 74 的聚合物组合物制备方法，其中所述聚合物添加剂体系为以下至少一种形式：胶乳；乳液；浆液；悬浮液；流体；和分散体。

120. 权利要求 74 的聚合物组合物制备方法，其中所述聚合物添加剂体系为以下至少一种形式：湿滤饼；糊；粉末；颗粒；和片。

121. 权利要求 74 的聚合物组合物制备方法，其中所述聚合物添加剂粒子包含至少 10%（重）橡胶态芯。

122. 权利要求 121 的聚合物组合物制备方法，其中所述橡胶态芯超过所述接枝共聚物的 70%（重）。

123. 权利要求 121 的聚合物组合物制备方法，其中所述橡胶态芯占所述接枝共聚物的 90 至 95%（重）。

124. 权利要求 74 的聚合物组合物制备方法，其中聚合物添加剂体系与聚合物组分聚合物之干重量比在 0.1: 99.9 至 99.9: 0.1 的范围内。

说明书

高固含量聚合物添加剂体系：组合物、方法和其产品

发明背景

本发明涉及适用作聚合物添加剂体系的组合物。本发明还涉及聚合物添加剂体系的制备方法。本发明还涉及包括聚合物组分和一或多种聚合物添加剂体系的聚合物组合物。本发明还涉及包括聚合物组分和一或多种聚合物添加剂体系的聚合物组合物的制备方法。

许多模制品和膜由一或多种不同聚合物树脂生产。通常，这些树脂本身不具有利用其的最终用途所需所有性能。为克服其缺点，一般使这些树脂与表现出所要性能的其它组分共混。工业上典型地将这些组分称为聚合物添加剂体系。

虽然聚合物添加剂可通过各种不同方法制备，但许多是通过乳液聚合制备。然后使所述乳液干燥形成粉末。再使所述粉末与需要增强其性能的聚合物树脂体系共混。

由于许多聚合物添加剂以粉末形式与聚合物树脂共混，因此开发和/或选择新聚合物添加剂时的重要限制是能形成稳定粉末的能力。附属于粉末时术语“稳定”意指组成粉末的粒子在正常储存、处理和加工期间保持可流动形式的能力。存在此问题的原因是许多聚合物添加剂较软。因此，它们通常有粘连在一起的倾向；因而使添加剂的稳定性下降。此现象常见于设计要增强聚合物树脂体系的抗冲性的聚合物添加剂中，因为要赋予此性能，所述添加剂一般需要是柔软和/或橡胶态的。

解决此问题的方法之一是采用多层聚合物添加剂体系。工业上典型地将该体系称为“芯/壳”体系。多数芯/壳体系中，内层（即芯）是较柔软和/或橡胶态的；外层（即壳）较硬。外壳的硬度使粒子不粘连在一起。

虽然采用芯/壳体系能消除与粉状聚合物添加剂体系相伴的固有问题之一，但此粉状体系仍存在其它问题。例如，粉末固有地多尘，使之

难以处理。粉末还要求所述添加剂含有“硬”组分如硬壳聚合物以实现隔离；抗冲改性剂中的此硬组分通常对抗冲改性剂的效力不起作用。在热、湿和/或重力应力下粉末还有“压实”的倾向，导致结块和流动性差。

尽管粉状塑料添加剂体系伴有上述问题，但它们仍是备选的添加剂体系。然而，该工业仍在寻找该体系的替代物。已提出的替代物之一公开在 US 3 864 432 中。该专利中公开的聚合物添加剂体系有不超过所述添加剂体系总重的 50%（重）的固体组分。使用该体系有许多与固体浓度较高的体系相伴的优点。例如，与使用固体浓度大于 50%（重）的“高固含量”添加剂体系相伴的优点包括总浓度增加，因而添加剂的有效性和效率提高。另一优点在于高固含量添加剂需要较少的液体；由于所述液体可能含有在与聚合物树脂一起加工期间必须除去的挥发性组分（例如水），所以高固含量添加剂体系的加工效率提高。

许多其它塑料添加剂常用于塑料工业以改善聚合物树脂的加工性和/或性能。这些其它塑料添加剂的例子包括：蜡；颜料；遮光剂；填料；片状粘土；调色剂；抗静电剂；金属；阻燃剂；热稳定剂；共稳定剂；抗氧化剂；纤维素材料；内润滑剂；外润滑剂；油；流变改性剂；粉末流动助剂；熔体流动助剂；分散助剂；UV 稳定剂；增塑剂；填料；光学改性剂；表面粗糙度改性剂；表面化学改性剂；粘合改性剂；表面硬化剂；增容剂；扩散隔膜改性剂；硬化剂；柔软剂；脱模剂；加工改性剂；发泡剂；隔热剂；导热剂；电绝缘剂；导电剂；生物降解剂；抗静电剂；内含脱模剂；偶联剂；阻燃剂；消烟剂；防滴剂；着色剂等，和/或其组合。

由以上所示例子可见，许多聚合物添加剂以各种物理形式出现，如挥发性液体、粘性液体、粘稠液体、糊状蜡、含尘粉末、硬固体等。因此，配制含有所述添加剂的聚合物组合物时，通常分别处理。特别是必加的某些添加剂以液体形式出现而其它需要加入的添加剂为粉末形式时，显然存在问题。利用聚合物添加剂体系增强聚合物组合物性能的传统方法固有的其它问题包括与处理多种添加剂相伴的问题，包括与其它

添加剂或基体不相容、需要特殊的加工或进料以均匀地掺入或实现要求的分散性、模态或最终性能。与处理多种添加剂相伴的其它问题包括与其它添加剂或基体不相容，需要特殊的加工或进料以均匀地掺入或实现要求的分散性、模态或最终性能，在共混操作中粘附于用作容器的构造材料或与之相互作用。

尽管传统的聚合物添加剂体系伴有所述问题，但由于聚合物组合物的固有缺点，它们几乎总是必需的。然而，该工业仍在不断地探索解决上述问题中至少一些问题的改进聚合物添加剂体系。

发明概述

因此，本发明的目的之一是提供含有液体组分和固体组分的聚合物添加剂体系，其中所述固体组分的重量分数大于 50%。

本发明的另一目的是提供含有液体组分和固体组分的聚合物添加剂体系的制备方法，其中所述固体组分的重量分数大于 50%。

本发明的再一目的是提供包括聚合物组分和含有液体组分和固体组分的聚合物添加剂体系的聚合物组合物，其中所述固体组分的重量分数大于 50%。

本发明的又一目的是提供包括聚合物组分和含有液体组分和固体组分的聚合物添加剂体系的聚合物组合物的制备方法，其中所述固体组分的重量分数大于 50%。

这些目的和从以下公开中体现的其它目的通过以下给出的本发明各种实施方案实现。

本发明一实施方案中，提供一种新的聚合物添加剂体系，包括液体组分和固体组分。该实施方案中，所述固体组分的存在量大于 50%(重)，其中所述重量百分率基于所述聚合物添加剂体系的总重。

本发明聚合物添加剂体系中，典型地第一群聚合物添加剂粒子与第二群聚合物添加剂粒子的组成基本相同。在此情况下，第一群与第二群的尺寸差提供以下优点：高固含量（经济的方法）、低水含量（对后续脱水步骤有利）。还观察到所述聚合物添加剂体系的特殊优点在于在没有相伴的粉尘问题的情况下可有更多小粒子；典型地，小粒子趋于给聚

合物树脂赋予更好的抗冲改性和加工性。

本发明另一实施方案中，提供一种新的有液体组分和固体组分的聚合物添加剂体系的制备方法。该实施方案的方法至少包括以下步骤。首先，提供包括第一和第二群聚合物粒子（A）的水乳聚合反应混合物。然后，使第一组一或多种烯属不饱和单体在所述含水乳液中聚合以致：所述第一和第二群聚合物粒子的平均粒径彼此相差至少 50%，所述水乳聚合反应混合物中聚合物粒子的总重量百分率超过 50%（重）。

本发明再另一实施方案中，提供一种新的有液体组分和固体组分的聚合物添加剂体系的制备方法。该实施方案的方法至少包括以下步骤。首先，提供包括第一和第二群聚合物粒子（A）的水乳聚合反应混合物。然后，使一或多种烯属不饱和单体的第一组在所述含水乳液中聚合以致生成第三群聚合物粒子（B）。

本发明另一实施方案中，提供一种新的聚合物组合物的制备方法，其中所述聚合物组合物包括聚合物组分和聚合物添加剂体系，其中所述聚合物添加剂体系包括液相和有至少两群不同粒子的固相。该实施方案中，首先使聚合物组分与聚合物添加剂体系共混形成混合物。然后，在随后的步骤中，从所述混合物中至少部分地除去至少一部分所述聚合物添加剂体系的液体组分。

虽然本文所公开的发明可有各种改变和可选形式，但本文中详细地描述其具体实施方案。然而，应理解所描述的具体实施方案不是要使本发明限于所公开的特定形式。相反，阅读此说明书后对本领域技术人员来说是显而易见的，本发明涵盖落入所附权利要求书的精神和范围内的所有改变、等同物和替换物。

发明详述

本文所用术语“橡胶态”代表高于其玻璃化转变温度时聚合物的热力学状态。

本文所用术语“衍生的单元”意指按已知的聚合技术合成的聚合物分子，其中聚合物包含由其构成单体“衍生的单元”。

本文所用术语“分子量”意指通过凝胶渗透色谱法测定的聚合物分

子的重均分子量。

本文所用术语“枝联剂”(graftlinker)意指能在一类聚合物分子与另一类聚合物分子之间形成多个共价键的多官能单体。

本文所用术语“交联剂”意指能在同类聚合物分子之间形成多个共价键的多官能单体。

本文所用术语“(甲基)丙烯酸烷基酯”意指丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯单体化合物。

本文所用术语“层”(stage)欲涵盖其可能的最宽意义,包括现有技术如 US 3 793 402; US 3 971 835; US 5 534 594; 和 US 5 599 854 中所传达的意义; 其中提供了获得“分层”聚合物的各种手段。

本文所用术语“份数”意指“重量份数”。除非另有说明,“总重量份数”不必等于 100。

本文所用术语“重量百分率”意指“每百份的重量份数”,其中总份数等于 100。

显然当总份数之合为 100 时,术语“重量分数”与“重量百分率”同义。

本文所用术语“高固含量”意指有多于 50% (重) 固体组分和少于 50% (重) 液体组分的组合物。

本文所用术语“粒度”意指一群粒子的平均粒径。

本文所用术语“模态”(mode)意指一群特定的粒子处于“大模态”和“小模态”。

本文所定义的所有范围都是包括在内的和可组合的。

如后面所述,本发明的实施方案涉及包括液体和固体组分的塑料添加剂体系、该添加剂体系的制备方法、包括该体系的塑料组合物、和/或该塑料组合物的制备方法。

本发明主要解决至少一些与使用粉状塑料添加剂体系相伴的问题。这通过开发包括液体组分的新聚合物添加剂体系实现。因此,实施本发明时,所述聚合物添加剂体系的液体浓度典型地大于 1% (重); 更典型地大于 10% (重); 甚至更典型地大于 35% (重)。这些重量百分率

是基于所述聚合物添加剂体系的总重。

本发明的一个具体实施方案中，提供一种新的包括液体组分和固体组分的聚合物添加剂体系，其中所述固体组分的存在量大于 50%（重）。虽然本发明的该实施方案仅要求所述添加剂体系的固体组分大于 50%（重），但已观察到固体浓度更高有一定的优点。因此，实施本发明此实施方案时，所述添加剂体系的固体组分典型地大于 55%（重）；更典型地大于 60%（重）；甚至更典型地大于 65%（重）。而且，所述固体组分典型地不多于 99%（重），更典型地不多于 87%（重）。

可用任何适合的方法生产固体组分大于 50%（重）的塑料添加剂体系。此适合方法之一例是用至少两群粒度不同的粒子作为所述固体组分的一部分。

虽然本发明此实施方案仅要求至少两群粒子的粒度不同，但已观察到第一群粒子的粒度比第二群粒子大至少 50% 时可获得更高的固体浓度。在要求更高固体浓度的情况下，第一群粒子的粒度比第二群大至少 100%；更典型地比第二群大至少 200%；甚至更典型地比第二群大至少 250%。

但还观察到粒度差太大可能引起一些问题。因此，实施本发明此实施方案时，第一群粒子的粒度典型地比第二群粒子大不多于 10 000%；更典型地比第二群大不多于 1 000%；甚至更典型地比第二群大不多于 300%。为制备适用作抗冲改性剂的聚合物添加剂粒子，特别优选这些粒度差。为产生流动好的高固含量聚合物添加剂体系，在一优选实施方案中粒度差在 700% 至 1 000% 的范围内。

所述聚合物添加剂体系基本上是包含两或多群聚合物粒子的乳液聚合反应产物时，固体重量分数的限度受理论限制。粒度不同的两群聚合物组合时，有三个主要变量：大“模态”群的重量百分率、所述大模态的粒度和小模态的粒度。直径比（DR）等于大模态的直径（ $D_{大}$ ）除以小模态的直径（ $D_{小}$ ）。理论上使填充密度最大的最佳 DR 值在约 7 至约 10 的范围内。

与填充因子为 0.639 的无规填充的理想单模态球相比，DR 为 10 的

大模态和小模态球组合所提供的填充因子为 0.835，而 DR 无穷大时，填充因子为 0.870。因而，DR 在约 10 以上进一步增加所得填充密度的增加很少。

大模态和小模态聚合物粒子组合时，要使填充因子最大，所述大聚合物粒子的重量百分率应为约 73.5%。虽然该值是针对理想体系仅为使填充效应最大，但所述大聚合物粒子的重量百分率可根据聚合物粒子的要求性能改变。例如，随着所述粒度减小，抗冲改性剂趋于给聚合物树脂提供更好的抗冲强度，因此抗冲改性剂的大聚合物粒子的重量百分率最好低于 73.5%。

此外，粒度不同的三或更多群聚合物粒子“多群”组合可使填充比进一步提高，超过两群聚合物粒子的理论值 87%。预计在“多群”聚合物粒子中进一步增加，因为两群体系中的空隙空间可进一步被更小的粒子填充。

实际上对于乳液聚合的聚合物添加剂粒子而言，最佳粒度分布典型地由所要求的胶乳性能决定。但这些性能随用途改变。虽然直径比大对于使填充比最大可能是理想的，但 DR 大未必提供理想的应用性能。

所述聚合物添加剂体系的固体组分有至少两群不同粒度的粒子的本发明该实施方案中，较大粒度的粒子群典型地平均粒径在约 10 至约 500nm 的范围内。更典型地，较大粒度的粒子群的平均粒径在约 50 至约 1 500nm 的范围内；更优选为约 100 至约 1 000nm；甚至更优选为约 300 至约 600nm。

为提供适用作抗冲改性剂的添加剂，较小粒子群的平均粒径为约 100-150nm 是理想的。较小粒子群的重量的分数最大有利于改善抗冲强度。通常，小模态抗冲改性剂粒子的平均粒径在约 100 至 120nm 的范围内最理想，尤其是所述粒子固体浓度为约 50% 时。在约 65% 的较高固体重量百分率下，较小粒子群的平均粒径在约 225 至 275nm 的范围内是理想的。因此，在约 50% 固体下较大粒子群在约 300 至 350nm 的范围内最理想。在约 65% 的固体浓度下，较大粒子群的平均粒径最优选在 500 至 600nm 的范围内。

抗冲改性剂聚合物添加剂粒子典型地有大于约 50% 的橡胶态组分，更典型地有大于 70% 的橡胶态组分，最典型地有大于 80% 的橡胶态组分。为使抗冲效率最大，所述橡胶态组分接近所述聚合物粒子的 100%（重）是理想的。

本发明一实施方案中，所述聚合物添加剂体系包含可选自以下组的聚合物添加剂粒子：抗冲改性剂；增塑剂；加工助剂；增强剂；热变形改进剂；润滑加工助剂；光学改性剂；空心球；表面改性剂；及其组合。其它聚合物添加剂粒子包括适用于改变表面性能的那些。聚合物添加剂粒子还可用于：改善熔体流动（指数）或熔体强度；改善阻燃性；改善热稳定性；和减少挤出机中积垢。此外，所述粒子还可用于减少聚合物材料热成形期间或之后经常发生的“淌流”。

另一实施方案中，所述聚合物添加剂体系的固体组分包含适用作加工助剂的聚合物添加剂粒子。典型地，加工助剂有玻璃化转变温度（“ T_g ”）高于约 25°C 的聚合物组合物。典型地，加工助剂有分子量（“ M_w ”）大于约 $1 \times 10^6 \text{ g/mol}$ ，更典型地加工助剂分子量大于约 $3 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 的聚合物组合物。某些应用如制备 PVC 泡沫中，加工助剂的分子量可大于约 6×10^6 。

本文所用术语“组成”意指粒子的化学组成。所述粒子可有任何适合的化学组成，只要所述第一和第二粒子群的组成基本相同。典型地，所述粒子具有在某些方面增强加有该粒子的聚合物组合物的至少一种物性的化学组成。但所述粒子的化学组成可以是惰性填料的。

粒子的化学组成的例子包括：蜡；颜料；遮光剂；填料；片状粘土；调色剂；抗静电剂；金属；阻燃剂；热稳定剂；共稳定剂；抗氧化剂；纤维素材料；抗冲改性剂；加工助剂；润滑加工助剂；内润滑剂；外润滑剂；油；流变改性剂；粉末流动助剂；熔体流动助剂；分散助剂；UV 稳定剂；增塑剂；填料；光学改性剂；表面粗糙度改性剂；表面化学改性剂；粘合改性剂；表面硬化剂；增容剂；扩散隔膜改性剂；硬化剂；柔软剂；脱模剂；加工改性剂；发泡剂；隔热剂；导热剂；电绝缘剂；导电剂；生物降解剂；抗静电剂；内含脱模剂；偶联剂；阻燃剂；消烟

剂；防滴剂；和着色剂等。

粒子的优选化学组成部分地取决于塑料添加剂体系和/或添加所述粒子的聚合物组合物的最终用途。阅读本说明书后，本领域技术人员能够很容易地确定最适合于其需要的粒子的化学组成。

本文所用术语“尺寸”意指粒子的大小和/或形状。关于其形状，构成所述添加剂体系的固体组分的粒子典型地为球形。但它们可有任何适合的形状。各种形状的聚合物粒子可通过聚合物粒子技术领域已知的方法制备。适合的粒子形状的例子包括：橡胶态芯/硬壳不均匀粒子、硬壳/橡胶芯粒子、有更复杂（例如硬/软/硬三层；软/硬/软/硬四层等）模态的粒子；长径比大于 1: 1 的椭圆体粒子；莓形粒子；多瓣形粒子；哑铃形粒子；凝聚粒子；双瓣形粒子；和空心球粒子等。

关于其大小，典型地意指其平均粒度。因此，在粒子为球形的情況下，意指其平均粒径。

所述粒子的优选尺寸部分地取决于塑料添加剂体系和/或添加所述添加剂的聚合物组合物的最终用途。阅读本说明书后，本领域技术人员能够很容易地确定最适合于其需要的粒子尺寸。

在本发明范围内所述第一和第二群粒子的组成基本相同。粒子的优选尺寸和化学构型部分地取决于塑料添加剂体系和/或添加所述添加剂的聚合物组合物的最终用途。阅读本说明书后，本领域技术人员能够很容易地确定最适合于其需要的构型。

如前面所述，本发明实施方案通过开发包括液体组分的新塑料添加剂体系，解决了至少一些与使用粉状塑料添加剂体系相伴的问题。本发明的聚合物添加剂体系中，所述液体组分可包括任何适用的液体。

典型地，所述添加剂的液体组分至少含有一些水。本发明聚合物添加剂体系的液体组分可含有水。虽然所述液体组分中可不存在水，但典型地所述液体组分含有至少 10%（重）的水，更典型地至少 50%（重）的水，最典型地至少 80%（重）的水。甚至更典型地，所述液体基本上为 100%（重）的水，所述重量百分率是基于所述聚合物添加剂体系的液体组分的总重。但所述添加剂的液体组分基本上不含水也在本发明范

围内。

组成所述添加剂的液体组分的液体的具体选择部分地取决于添加剂的最终用途和/或制备。可用于组成所述添加剂的液体组分之至少一部分的液体的例子包括以下至少之一：水、有机溶剂、醇、酯、增塑剂、乳化稳定剂、消泡剂、匀染剂、抗微生物剂、杀霉菌剂、防霉剂、UV稳定剂、润滑剂、油、染料、流变改性剂、热稳定剂、共稳定剂、抗氧化剂、脱模剂、低聚物、单体、交联剂、枝联剂、固化剂、和反应物等。此外，所述添加剂的液体组分可还包括设计要增强添加所述添加剂的聚合物组合物的至少一些性能的液体聚合物添加剂。这种液体聚合物添加剂的例子包括：低聚物、低分子量聚合物、橡胶、未固化涂料组分、未固化聚合物组分例如热固组分等。最典型地，所述液体组分基本上不含水时，所述液体组分可包括油、低聚物、稳定剂、单体、润滑剂、及其组合等。

所述添加剂的液体组分仅由一种液体组成或由多种不同液体组成均在本发明范围内。所述添加剂的液体组分的优选组成部分地取决于塑料添加剂体系和/或添加所述添加剂体系的聚合物组合物的最终用途。阅读本说明书后，本领域技术人员能够很容易地确定最适合于其需要的添加剂的液体组分的组成。

可以液体形式使用的其它添加剂包括单体、低聚物和液态橡胶。特别适用的液体组合包括但不限于：稳定剂加润滑剂；水、乳化剂和抗氧化剂；水、乳化剂、油或其它不溶于水的成分（如水包油型乳液或分散体）。这些组合适用于活性稳定成分或非水溶性添加剂的均匀混合和分散。本领域技术人员可容易地制备其它各种液体添加剂混合物。

本发明聚合物添加剂体系一实施方案中，所述液体组分可基本上不含水。在此情况下，所述液体组分可以是上述任何液体，特别是例如油、低聚物、稳定剂、单体、润滑剂。在此情况下，可通过干燥前面所述乳液聚合法所得聚合物颗粒使之无水。适用的干燥步骤包括例如喷雾干燥、凝固、冷冻干燥。然后使干燥的聚合物颗粒与液体混合提供基本上不含水的聚合物添加剂体系。

制备聚合物添加剂体系的一个实施方案中，所述固体组分的另外一或多群聚合物添加剂粒子组成与所述第一和第二群聚合物添加剂粒子不同。组成不同的聚合物粒子群可通过以下方法提供：组成不同的晶格或溶液的后共混、在预先聚合物粒子群存在下就地形成和聚合第二粒子群。另一实例中，还可提供溶胀特性类似但聚合特性不同的晶种制备组成不同的聚合物添加剂粒子。

例如，两或多种单体的竞聚率相当不同时，使这两或多种单体的混合物共聚基本上产生不同的聚合物粒子群，每个粒子群主要由每种单体衍生。据信此机理由单体/晶种热力学推导，其中所述单体在晶种粒子间分配。

两种单体的聚合动力学不同时也可制备组成不同的不同粒子群。一个具体实例是通过自由基聚合的丁二烯（“BD”）单体比甲基丙烯酸甲酯单体（“MMA”）的聚合慢得多。此例中，提供 BD/MMA 混合物将生成 MMA-衍生的第一聚合物晶种粒；随后加入过量的肥皂生成 BD-衍生的聚合物晶种粒。总之，用本文所述方法平衡热力学和动力学将形成各种不同的聚合物粒子群。

制备聚合物组合物的一实施方案中，所述第一群聚合物添加剂粒子组成与所述第二群聚合物添加剂粒子基本相同。典型地通过以下方法提供组成相似的聚合物粒子群：从反应混合物中一晶种粒开始，加入附加的肥皂、一部分单体混合物和引发剂形成粒度不同的第二群聚合物粒子。然后，使所述单体混合物中的剩余单体聚合。相信这些方法中所述组成相似，其中所述第一晶种可以有不同聚合物，随后聚合的单体相同。这将导致一个粒子群包含特定聚合物的晶种，而另一群不含此晶种。即使各聚合物粒子群中的晶种不同，仍认为“组成相似”。

本发明聚合物添加剂体系可以是任何形式的，包括含有所述液体组分的粉末、切粒、和片剂。典型地，所述聚合物添加剂体系为以下形式之一：乳液、胶乳、悬浮液、淤浆、分散体、湿滤饼、糊等。

本发明塑料添加剂体系的优选形式部分地取决于塑料添加剂体系和/或添加所述添加剂体系的聚合物组合物的最终用途。阅读本说明书后，

本领域技术人员能够很容易地确定最适合于其需要的形式。

所述塑料添加剂体系为乳液形式的实施方案中，所述添加剂的液体组分存在量一般为至少约 1%（重）。典型地，该形式时，所述添加剂的液体组分存在量为至少约 5%（重）；更典型地为至少约 10%（重）；甚至更典型地为至少约 20%（重）。另一方面，为乳液形式时，所述添加剂的液体组分存在量一般不大于约 50%（重）。典型地，该形式时，所述添加剂的液体组分存在量不大于约 40%（重）；更典型地不大于约 35%（重）；甚至更典型地不大于约 30%（重）。上述重量百分率均基于所述塑料添加剂体系的总重。

对于胶乳、悬浮液、淤浆或分散体形式而言，所述聚合物添加剂体系中液体组分的重量分数范围与乳液形式的基本相同。

所述塑料添加剂体系为湿滤饼形式的实施方案中，所述添加剂的液体组分存在量一般为至少约 1%（重）。典型地，该形式时，所述添加剂的液体组分存在量为至少约 5%（重）；更典型地为至少约 10%（重）；甚至更典型地为至少约 20%（重）。另一方面，为湿滤饼形式时，所述添加剂的液体组分存在量一般不大于约 50%（重）。典型地，该形式时，所述添加剂的液体组分存在量不大于约 40%（重）；更典型地不大于约 30%（重）；甚至更典型地不大于约 25%（重）。上述重量百分率均基于所述塑料添加剂体系的总重。

所述塑料添加剂体系为糊料形式的实施方案中，所述添加剂的液体组分存在量一般为至少约 1%（重）。典型地，该形式时，所述添加剂的液体组分存在量为至少约 5%（重）；更典型地为至少约 10%（重）；甚至更典型地为至少约 20%（重）。另一方面，为糊料形式时，所述添加剂的液体组分存在量一般不大于约 50%（重）。典型地，该形式时，所述添加剂的液体组分存在量不大于约 40%（重）；更典型地不大于约 30%（重）；甚至更典型地不大于约 25%（重）。上述重量百分率均基于所述塑料添加剂体系的总重。

对于所述聚合物添加剂体系为乳液形式的实施方案，所述液体组分可含有水、表面活性剂、乳化剂、稳定剂、离子盐、酸或碱、低聚物等。

典型地，所述液体组分含有水。在乳液形式中，所述固体组分可含有任何聚合物粒子。典型地，聚合物粒子可通过乳液法合成或通过其它聚合方法制备然后乳化。更典型地，所述固体组分含有乳液法制备的含丙烯酸基或二烯烃基聚合物、或卤代乙烯基聚合物、乙烯-乙酸乙烯酯基聚合物等的聚合物粒子。按本发明一具体实施方案制备的乳液聚合的聚合物粒子的固体重量分数最典型地在 50 至 75%（重）的范围内。

所述聚合物添加剂体系也可以是悬浮液、分散体、胶乳、或其混合物形式。这些形式之任一形式中，所述液体组分可含有水、表面活性剂、乳化剂、稳定剂、离子盐、酸或碱、低聚物、悬浮剂如聚乙烯醇和/或各种离子和非离子表面活性剂等。这些组分的各种类型和具体实例为本领域技术人员公知。最典型地，所述液体组分含有水和悬浮剂。在悬浮液形式中，所述固体组分可含有适用作塑料添加剂的任何固体添加剂。典型地，所述固体组分含有乳液法制备的聚合物粒子。更典型地，所述聚合物粒子含有丙烯酸基或二烯烃基聚合物、或卤代乙烯基聚合物、乙烯-乙酸乙烯酯基聚合物等。根据一具体实施方案制备的乳液聚合的聚合物粒子的固体重量分数最典型地在 50 至 75%（重）的范围内。

在湿滤饼形式中，所述液体组分可含有一或多种与前面对分散体、胶乳、悬浮体或乳液所述相同的组分，还有凝固剂。各种凝固剂为本领域技术人员所公知，用于凝固分散在液体介质中的粒子。典型的凝固剂包括矿物盐、酸、碱、溶剂、和非溶剂。典型地，湿滤饼形式的聚合物添加剂体系的液体组分包含水和一或多种凝固剂。湿滤饼形式中，所述固体组分含有第一和第二聚合物粒子，可还含有沉淀的凝固剂。该实施方案的湿滤饼形式的聚合物添加剂体系中固体的重量分数可在 40 至 99%（重）的范围内。典型地，湿滤饼中固体的重量分数小于 90%（重），更典型地小于 80%（重）。最典型地通过形成聚合物颗粒淤浆，然后除去过量的液体形成湿滤饼形式，所述液体典型地为水。可使用本领域技术人员已知的从淤浆中除去液体的任何方法。因此，由淤浆形成湿滤饼期间，典型地观察到固体分数增加。

糊状聚合物添加剂体系的制备典型地按湿滤饼的制备方法。糊状聚

合物添加剂体系与湿滤饼形式的主要区别在于糊料比湿滤饼更不易碎；湿滤饼经受机械应力时典型地将碎裂，而糊料经受机械应力时更可能塑性变形而不是碎裂。糊料形式中，所述液体组分可含有一或多种与对湿滤饼所述相同的组分。在糊料形式中，所述固体组分含有第一和第二聚合物粒子，可还含有沉淀的凝固剂。该实施方案的糊状聚合物添加剂体系中固体的重量分数可在 50 至 90%（重）的范围内。典型地，所述糊料中固体的重量分数小于 80%（重），更典型地小于 75%（重）。

本发明聚合物添加剂体系中，所述固体组分还可以是以下至少之一：蜡；颜料；遮光剂；填料；片状粘土；调色剂；抗静电剂；金属；阻燃剂；热稳定剂；共稳定剂；抗臭氧剂；纤维素材料；抗冲改性剂；加工助剂；润滑加工助剂；内润滑剂；外润滑剂；油；流变改性剂；粉末流动助剂；熔体流动助剂；分散助剂；UV 稳定剂；增塑剂；填料；玻璃纤维；光学改性剂；表面粗糙度改性剂；表面化学改性剂；粘合改性剂；表面硬化剂；增容剂；扩散隔膜改性剂；硬化剂；柔软剂；脱模剂；加工改性剂；发泡剂；隔热剂；导热剂；电绝缘剂；导电剂；生物降解剂；抗静电剂；内含脱模剂；偶联剂；阻燃剂；消烟剂；防滴剂；或着色剂。特别优选的固体添加剂组分与聚合物添加剂组分的组合如下：流动助剂和抗冲改性剂；抗冲改性剂和加工助剂；加工助剂和发泡剂；加工助剂和纤维素纤维；润滑剂和纤维素纤维；抗冲改性剂和纤维素纤维；润滑加工助剂和纤维素纤维；加工助剂和润滑剂和纤维素纤维；抗冲改性剂和加工助剂和发泡剂；流动助剂和抗冲改性剂和加工助剂；润滑剂和抗冲改性剂；稳定剂和抗冲改性剂；润滑剂和稳定剂和抗冲改性剂；润滑剂和加工助剂；稳定剂和加工助剂；润滑剂和稳定剂和加工助剂；油和抗冲改性剂；填料或其它无机物和加工助剂；填料或其它无机物和抗冲改性剂；粘土和抗冲改性剂；粘土和加工助剂；抗微生物剂和抗冲改性剂；抗微生物剂和加工助剂等。

本发明聚合物添加剂体系可通过任何适用的方法制备。具体的制备方法部分地取决于所述聚合物添加剂体系掺入所述聚合物组合物之前的形式、和所述添加剂的液体和固体组分的组成。以下包括制备本发明

聚合物添加剂体系的一些具体实例，其中所述添加剂体系是乳液形式、湿滤饼形式和糊料形式的。

本发明一具体实施方案中，提供一种新的包括液体组分和固体组分的聚合物添加剂体系的制备方法，其中该固体组分包括聚合物添加剂颗粒。该新方法需要至少两个步骤：(a)提供包括第一和第二群聚合物粒子的水乳聚合反应混合物；和(b)使所述水乳聚合反应混合物中一或多种烯属不饱和单体的第一组聚合以使所述聚合物粒子群至少之一的平均粒径增加。虽然该方法要求所述第一组一或多种烯属不饱和单体的一部分聚合之后，所述第一和第二群聚合物粒子的平均粒径相差至少50%，但典型地所述平均粒径相差至少100%，更典型地所述平均粒径相差至少200%。虽然该方法还要求所述水乳聚合反应混合物中聚合物粒子的总重量百分率超过50%（重），但典型地所述聚合物粒子的重量百分率超过55%（重），甚至更优选所述重量百分率超过60%（重）。

本发明另一具体实施方案中，提供一种与前面所述方法相关的用于制备聚合物添加剂体系的新方法。该新方法需要至少两个步骤：(a)提供包括第一和第二群聚合物粒子的水乳聚合反应混合物；和(b)使所述水乳聚合反应混合物中一或多种烯属不饱和单体的第一组聚合形成第三群聚合物粒子，其中在一部分一种或多种烯属不饱和单体的第一组聚合后进行。虽然该方法要求所述第一组一或多种烯属不饱和单体的一部分聚合之后，所述第一和第二群聚合物粒子的平均粒径相差至少50%，但优选所述平均粒径相差至少100%，更优选所述平均粒径相差200%。虽然该方法还要求所述水乳聚合反应混合物中聚合物粒子的总重量百分率超过50%（重），但优选所述聚合物粒子的重量百分率超过55%（重），甚至更优选所述重量百分率超过60%（重）。

本发明范围内这两种聚合物添加剂体系的制备方法中，步骤(a)的水乳聚合反应混合物中的第一和第二群聚合物粒子可由所述第一和第二群聚合物粒子的分散体混合物提供，其中所述分散体混合物通过混合第一和第二群聚合物粒子的分散体形成。

本发明范围内这两种聚合物添加剂体系的制备方法中，步骤(a)的水

乳聚合反应混合物中的第一和第二群聚合物粒子由所述第一和第二群聚合物粒子的分散体混合物提供，其中所述分散体混合物通过在所述聚合物粒子群之一的分散体中形成另一群聚合物粒子形成。

本发明范围内这两种聚合物添加剂体系的制备方法中，步骤(a)的水乳聚合反应混合物中的第一和第二群聚合物粒子由所述第一和第二群聚合物粒子的分散体混合物提供，其中所述分散体混合物通过在分散体中基本上同时形成所述第一和第二群聚合物粒子形成。

在存在两群聚合物粒子的实施方案中，在本发明范围内步骤(b)期间两群粒子尺寸都长大。类似地，在形成第三群聚合物粒子的实施方案中，在本发明范围内步骤(b)期间所述第一和第二群聚合物粒子尺寸至少之一长大，但也可能在步骤(b)形成第三群聚合物粒子期间所述第一和第二群聚合物粒子尺寸都长大。例如，加入肥皂产生所述第二模态之后，再加肥皂则产生所述第三群聚合物粒子。

所述聚合物添加剂体系制备方法的另一实施方案中，可向所述反应混合物中供入三种晶种。一具体实施方案是将第三种晶种加至前两种中。用三或更多种晶种可制备多群聚合物粒子。模态越多，理论上预计可流动分散体的最大固体分数增加。

因此，还预想用于制备聚合物添加剂体系的此两群和三群实施方案中，所述第一和第二群聚合物粒子至少之一在步骤(b)期间尺寸基本上不长大。当所述聚合物粒子之一与单体不溶（例如高度交联的）或所述粒子中的聚合物与单体不溶时可出现此情况。或者，一晶种群中的聚合速率明显比第二晶种群中快时，则（由于动力学原因）所述第二群在这些条件下基本上不生长。

在所述三群方法中，还可预想在本发明范围内所述第一和第二群聚合物粒子在步骤(b)期间尺寸基本上都不生长。如前面所述，可提供两群尺寸不长大的聚合物粒子，但加入额外的肥皂则产生另外一或多种尺寸可长大的模态。或者，可用较大的溶胀粒子和较小的乳液聚合物粒子制成独立的模态从而以两种不同的方式独立地聚合。可预想用生长和不生长聚合物粒子的其它组合提供不同的聚合物粒子群。

在有两和三个粒子群的两种聚合物添加剂体系制备方法中，预计所述第一和第二群聚合物粒子的平均粒径典型地为至少 10nm，优选至少 30nm，最优选至少 50nm。类似地，预计所述第一和第二群聚合物粒子的平均粒径典型地至多 50 000nm，优选至多 15 000nm，最优选至多 1 000nm。

在有两和三个粒子群的两种聚合物添加剂体系制备方法中，预计所述第一群聚合物粒子与所述第二群聚合物粒子之重量比在 10: 90 至 90: 10 的范围内。一般地，对于抗冲改性剂，所述较小粒子群的重重量分数典型地在 40 至 60% 的范围内。

在有两和三个粒子群的两种聚合物添加剂体系制备方法中，预计所述第一和第二粒子群中聚合物粒子的化学组成基本相同或不同，它们也是物理上相同或不同的。物理差别的例子是所述烯属不饱和单体在步骤 (b) 中形成 T_g (按弗克斯等式) 小于 25°C 的聚合物，这是形成橡胶态聚合物的特征。相反，本发明中用于制备聚合物添加剂体系，所述烯属不饱和单体在步骤 (b) 中形成 T_g (按弗克斯等式) 为至少 25°C 的聚合物，这是形成硬聚合物的典型特征。为提供 T_g 低于 25°C 的聚合物，典型的单体包括：C1 至 C18 丙烯酸烷基酯如丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸 2-乙基己酯；二烯烃单体；乙酸乙烯酯单体；及其共聚物等。为使 T_g 大于 25°C ，典型的单体包括：C1-C4 甲基丙烯酸烷基酯；乙烯基芳族单体；丙烯腈单体；及其共聚物等。在所述两种聚合物添加剂粒子的一或多种具体实施方案中，本领域技术人员可以不同比例组合这些单体用于制备“硬”/“软”和“脆性”/“橡胶态”的聚合物相。

预计本发明制备聚合物添加剂体系中，用于制备两和三个粒子群的两种方法都可还包括第三步骤 (c)，使第二组一或多种烯属不饱和单体至少在所述第一和第二群聚合物粒子存在下聚合形成与所述第一和第二群聚合物粒子表面相邻的聚合物。在此附加步骤中，预计所述第二组一或多种烯属不饱和单体可与所述第一组一或多种烯属不饱和单体相同或不同。例如，在改变抗冲改性剂的性能中，典型地控制：橡胶芯中的交联度；聚合物壳与下面的相如所述芯的枝联度；所述聚合物壳的分

子量；和模态（例如壳或粒子向芯的扩散）。在此附加步骤中，预计在所述第一组一或多种烯属不饱和单体的至少一部分聚合后，所述第二组一或多种烯属不饱和单体聚合。本发明范围内可用芯、壳、共聚物相、单体、交联剂、和枝联剂的任何组合制备抗冲改性剂聚合物添加剂粒。

在使第二组烯属不饱和单体聚合的这些实施方案中，在本发明范围内所述第二组单体在所述第一组单体基本上全部聚合之后聚合。此步骤适用于控制模态。

作为本发明用于制备聚合物添加剂体系的一具体实施方案，预计所述第一组单体形成橡胶态芯聚合物，所述第二组单体形成硬壳聚合物。橡胶态芯单体包括例如丙烯酸烷基酯。所述橡胶态芯单体可还包括约占单体 1 至 5% 的一或多种交联剂。在所述橡胶态单体包括二烯烃单体的情况下，可能不需要交联剂，因为二烯烃单体有自交联的倾向。如本领域所知，此自交联与反应条件和后反应条件有关。所述硬壳单体可包含例如甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯。虽然某些聚合物添加剂中上述橡胶芯聚合物组分应为至少 50%，但所述橡胶态芯聚合物大于 70% 更理想，在某些情况下要求所述橡胶态组分的存在量为 80 至 100%（重），所述重量百分率是基于所述橡胶态芯和硬壳聚合物的总重。预计所述聚合物抗冲改性剂的聚合物粒子没有壳聚合物，例如为使 PVC 抗冲改性，可使用 100% 橡胶态芯，如交联的丙烯酸烷基酯橡胶态聚合物粒子。

通常，本发明制备芯/壳型聚合物粒子中，可在第一组完全聚合之前将第二组单体加入反应混合物中，使第一组和第二组单体同时存在于反应混合物。在此情况下，预计虽然第二组单体未必与未聚合的第一组单体共聚，但通常希望至少一部分第二组单体与一部分未聚合的第一组单体共聚。类似地，通常希望至少一部分第二组单体与基本上所有未聚合的第一组单体共聚。如本领域所知，典型地通过比较单体的竞聚率控制此过程。如本领域所知，可控制此过程制备分开的、交替的、嵌段的、或无规的共聚物。

关于所述聚合物添加剂体系为乳液形式的一具体实例，典型地在有液体介质（例如水介质）的反应器中混入反应物（例如单体、引发剂、

乳化剂、和可选的链转移剂等）形成混合物。然后和/或同时地，使所述混合物在液体介质存在下反应。所述反应物可缓慢地（逐渐地，如在半间歇方法中）、经过一段时间、连续地、或迅速地如“注射”（批量）加入反应器中。用于制备聚合物粒子的乳液聚合技术典型地在适合的反应器中进行，其中所述反应物（单体、引发剂、乳化剂、pH 缓冲剂、盐、酸、碱、可选的链转移剂等）适当地结合和混合，并在水介质中反应，其中可向反应区传入热量和从反应区传出热量。所述反应物可缓慢地（逐渐地，如在半间歇方法中）、经过一段时间、连续地、或迅速地如“注射”（批量）加入反应器中。

在所述聚合物添加剂体系为乳液形式的另一具体实例中，所述方法至少包括以下步骤。首先，提供包括第一和第二群聚合物粒子的水乳聚合反应混合物。这些聚合物粒子在反应混合物中时，乳液聚合领域的技术人员典型地称之为“聚合物晶种粒”、“晶种粒”或简称为“晶种”。本领域技术人员还已知一步骤中生成的聚合物粒子可在另一步骤中进一步用作晶种粒。然后，使第一组一或多种烯属不饱和单体在所述含水乳液中聚合，以致：第一和第二群聚合物粒子的平均粒径相差至少 50%，所述水乳聚合反应混合物中聚合物粒子的总重量百分率超过 50%（重）。反应混合物中有所述聚合物粒子群之后，加入单体使所述聚合物晶种粒子群之一或之二“向外生长”。本发明中预计两种晶种粒子群都“向外生长”时，此生长可同时发生或在不同时间发生。

聚合物晶种的生长方法为本领域公知。这些方法适用于制备粒度在 10 至 1 500nm 范围内的聚合物粒子。典型地，在加入反应混合物时在引发单体聚合的条件下将单体和引发剂加入所述反应混合物中。典型地，所述聚合物的粒度将随晶种粒度的增加而增加。因此，晶种的粒度可在 10 至 1 500nm 的范围内。在此实施方案中，所述晶种的粒度典型地为至少 30nm，更典型地为至少 50nm，最典型地为至少 70nm。

提供有至少两群聚合物粒子的高固含量乳液聚合物的一具体实例是：将单一聚合物晶种和过量的肥皂供入所述反应混合物中，以致加入单体时形成第二群聚合物粒子。在此实例中，形成所述第二群聚合物粒

子所需过量肥皂的量将随肥皂的类型、和反应介质形成胶束的条件而改变。随后或同时将单体和引发剂加入所述反应混合物中，而形成所述第二群聚合物粒子。然后进行一或多个附加的如上所述“向外生长”步骤。其它提供附加的晶种粒子群然后生长的步骤也在本发明范围内。

另一具体实例是：提供两或多种粒度的晶种，接着溶胀。如前面所述可提供两或多种尺寸的晶种。所述溶胀典型地涉及将乳化的单体或单体混合物加入存在晶种粒的含水反应介质中，从而在形成聚合物之前使所述晶种粒被单体溶胀。所述引发剂典型地存在于所述单体混合物中或随后加入反应混合物中。然后，在溶胀后使单体聚合。该方法对所述聚合物平均直径的上限没有限制。

形成两群聚合物晶种粒的另一具体实例是使单一模态的聚合物晶种粒部分附聚（即“微附聚”，如本领域所知）。该实例中，所述晶种粒在不同程度上附聚，而形成多模态的晶种粒子群。虽然此微附聚步骤典型地要求聚合物粒子的固含量低于 40%，但预计进一步对此微附聚晶种粒施用溶胀和/或生长步骤将形成固体分数大于 50% 的聚合物添加剂体系。

可用粒度和/或组成不同的两种晶种制备粒度不同的两群聚合物粒子的混合物。所述粒子的最终粒度与晶种的起始粒度和起始组成有关。如果晶种的组成相同，则典型地以相似的“质量摄入”率生长和/或溶胀。术语“质量摄入”意指因外加单体和/或聚合物导致聚合物粒子的质量增加。

质量摄入率可按本领域技术人员已知的聚合物热力学原理评估。例如，如果晶种的组成不同，则质量摄入率一般不同。如果晶种的组成相同但粒度不同，则在质量摄入期间较大的晶种粒一般仍较大。而且，提高晶种中聚合物的分子量一般形成较小的最终聚合物粒子。一般地，如本领域技术人员所知，根据聚合物热力学和反应动力学原理，通过平衡溶胀计算可评估控制聚合物粒度的这些和其它指导方针。

典型地，用溶胀法可提供的粒度在 100 至 50 000nm 的范围内。更典型地，在 1 000 至 50 000nm 范围内的聚合物粒子容易通过溶胀法制

备。

预计可组合这些方法之一或多种制备本发明聚合物添加剂体系。阅读本说明书之后，本领域技术人员能很容易地确定最适于其需要的具体方法。

其中聚合物添加剂体系为乳液形式的另一具体实例中，所述方法至少包括以下步骤。首先，提供包括第一和第二群聚合物粒子的水乳聚合反应混合物。然后，使第一组一或多种烯属不饱和单体在所述含水乳液中聚合以形成第三群聚合物粒子。通过加入过量的肥皂如前一实施方案中所述形成晶种粒，可形成所述第三粒子群，或者它们可分别加入。随后按前一实施方案中所述方法进行第一、第二和/或第三群聚合物粒子的溶胀和/或生长步骤。

本发明另一实施方案中，用非水相聚合制备包含第一和第二群聚合物粒子的固体组分。例如可利用分散聚合，其中所述反应介质为溶剂如醇。所述反应介质与一或多种单体混合，在其中形成聚合物，并可从所述溶剂沉淀出形成第一群聚合物粒子。随后进一步加入单体形成其它聚合物粒子群，从而形成高固含量的塑料添加剂体系。

预计反相乳液聚合法也可用于制备适用于聚合物添加剂体系的聚合物粒子。这些方法（为本领域技术人员已知）掺入水相，使之分散在有机相中。该方法中，更喜欢水相的水溶性单体聚合形成聚合物粒子分散于有机相中。

制备聚合物粒子群的方法包括溶液聚合、分散或悬浮聚合、微乳液聚合、超微乳液聚合；喷射微滴聚合；筛滤微滴聚合等。这些方法适用于制备平均粒径在 20 至 50 000nm 范围内的聚合物粒子分散体。典型地，该方法中存在的液体包括水和/或有机溶剂，这些聚合方法的范围和类型均为本领域技术人员已知。

制备聚合物粒子群的这些方法典型地包括一或多种以下液体：单体、溶剂、非溶剂、链转移剂、引发剂、皂类、缓冲溶液、防止聚合物粒子聚结的稳定剂、交联剂、枝联剂、防止在水相中聚合的水相抑制剂等。因此，本发明聚合物添加剂体系典型地包括这些液体之一或多种。

本发明聚合物添加剂体系中，第一和第二聚合物添加剂粒子群组合物的组成基本相同。在本发明范围内，只要两粒子群中的聚合物共有至少约 85%（重）相同类型的聚合物单元，则第一和第二粒子群的组成基本相同。典型地，如果它们至少约 90%、更典型地至少 95%（重）相同类型的聚合物单元，则两粒子群的组成基本相同。各粒子群中此组成的微小差别基本上不改变所述聚合物粒子的组成。因此，第一和第二群聚合物粒子之间组成的微小差别可包括：制备所述小模态和大模态所用晶种粒的组成不同；聚合物分子量不同；聚合辅粒如链转移剂、乳化剂、离子种类、引发剂及其链段、未反应化学物质等的使用不同。

本发明一具体实施方案是所述聚合物添加剂体系的固体组分含有一或多个附加的聚合物添加剂粒子群。该实施方案中，所述一或多个附加的聚合物添加剂粒子群的组成可与所述第一和第二粒子群相同或不同。

预见的聚合物粒子组合物的例子可来自但不限于以下聚合物组合物：由二烯烃、二烯烃/乙烯基芳烃、或交联的二烯烃/乙烯基芳烃单体衍生的聚合物；由（甲基）丙烯酸（C1 至 C20）烷基酯衍生的聚合物；由（甲基）丙烯酸（C1 至 C20）烷基酯衍生的共聚物（例如丙烯酸 2-乙基己酯与丙烯酸丁酯混合）；由共聚单体比不同的（甲基）丙烯酸（C1 至 C20）烷基酯衍生的共聚物；由（甲基）丙烯酸（C1 至 C20）烷基酯衍生的共聚物，其中改变共聚单体比使玻璃化转变温度不同，例如高 Tg（大于 75℃）聚合物和低 Tg（低于 0℃）聚合物；乙烯-乙酸乙烯酯（“EVA”）共聚物；氯化聚乙烯（“CPE”）；由烯烃衍生的聚合物；由（甲基）丙烯酸（C1 至 C20）烷基酯与 EVA 或氯化聚乙烯（“CPE”）或聚烯烃混合衍生的共聚物或包含所述共聚物的共混物。

预见的不同聚合物粒子组合物的例子包括其中所述聚合物粒子包含：抗冲改性剂和加工助剂，例如含大于 50%低 Tg 组分的聚合物 1，含大于 50%高 Tg 组分的聚合物 2；两种加工助剂（“PA”），例如两种基本上未交联的聚合物，有大于 50%高 Tg 组分；润滑 PA 加 PA，例如未交联的聚合物，至少一种大于 50%高 Tg 聚合物，另一种由丙烯酸丁酯和苯乙烯衍生。此外，本发明中含丙烯腈（“AN”）的聚合物典型

地苯乙烯-AN 基加工助剂和/或丁二烯-苯乙烯-AN 抗冲改性剂可组合。聚烯烃和含氟聚合物粒子（均可通过溶液制备）的组合也是可组合的。

不同聚合物粒子组合物的一個具体实施方案是要求抗冲效率与耐 UV 性平衡时。在此情况下，可通过以下方法提供不同的组合物：使含二烯烃的抗冲改性剂与丙烯酸基抗冲改性剂乳液共混。

不同类型聚合物添加剂粒子的一个具体实施方案是：其中第一和第二粒子群适用作抗冲改性剂，附加的一或多个粒子群适用作加工助剂。聚合物添加剂粒子类型不同的另一具体实施方案是：其中第一和第二粒子群适用作加工助剂，附加的一或多个粒子群适用作抗冲改性剂。各种聚合物添加剂的组合对于本领域技术人员来说是显而易见的。

聚合物添加剂体系包含不同聚合物粒子组合物的另一具体实施方案是要求平衡抗冲效率和耐 UV 性时。在此情况下，可通过以下方法提供不同的组合物：使二烯烃衍生的抗冲改性剂与丙烯酸衍生的抗冲改性剂乳液共混。为制备高固含量，设想由直径不同的两种二烯烃衍生的聚合物晶种粒子开始制备直径相差至少 50% 的第一和第二群聚合物粒子。随后使二烯烃型单体在这些晶种粒子存在下聚合形成第一和第二群二烯烃衍生的聚合物粒子。附加的晶种粒子也可加入包含所述第一和第二群二烯烃衍生的聚合物粒子的反应介质中或在其中形成。随后，另一类一或多种单体如（甲基）丙烯酸（C1-C20）烷基酯在所述附加晶种粒子之上或之中聚合。按该具体实施方案，可制备固体浓度大于 50% 的还含有丙烯酸加工助剂的甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯（“MBS”）型抗冲改性剂。

在制备聚合物添加剂体系的一实施方案中，其中利用高固含量聚合物添加剂体系使聚合物组分改性，典型地用于此方法的聚合物添加剂体系可有包含一或多个不同于所述第一和第二聚合物粒子群的附加聚合物粒子群的固体组分。这些不同可来自物理性能不同。物理性能不同的例子包括：尺寸、形状、玻璃化转变、硬度、折光指数或其它光学性能、热或 UV 稳定性等。聚合物粒子不同也可来自化学性质不同。化学性质不同的例子包括：单体组合物、表面活性、共聚物组成和定序、粒子内

不同聚合物相的比率和组成、分子量、聚合物上存在官能基或反应基、形态等。

制备聚合物添加剂体系的另一实施方案中，这些液体之一或多种可容易地通过直接加入、乳化或通过悬浮剂悬浮于水或适合的溶剂中并可选地施加剪切力掺入所述聚合物添加剂的液体组分中。这些液体在所述液体组分中的量可在所述液体组分的 0 至 100%（重）的范围内；典型地为 0 至 20%（重）；最典型地为 0 至 10%（重）。乳液稳定剂的量可在所述液体组分的 0 至 100%（重）的范围内；典型地为 0 至 5%（重）；最典型地为 0.01 至 2%（重）。消泡剂的量可在所述液体组分的 0 至 100%（重）的范围内；典型地为 0 至 10%（重）；最典型地为 0 至 5%（重）。

根据所要求的最终用途和性能，液体组分如增塑剂、有机溶剂、醇类、酯类、抗微生物剂、UV 稳定剂、匀染剂、润滑剂、油、染料、流变改性剂、热稳定剂、抗臭氧剂、和/或脱模剂的量可在所述液体组分的 0 至 100%（重）的范围内；典型地为 0 至 20%（重）；最典型地为 0 至 10%（重）。所述聚合物添加剂体系的液体组分中存在两或多种上述液体时，则显然其总重量分数可不高于所述液体组分总重的 100%。

所述聚合物添加剂体系制备方法的一具体实施方案中，可用表面活性剂使固体或液体润滑剂在水或其它非溶剂中乳化并剪切混合，将固体或液体润滑剂粒子的分散体掺入所述聚合物添加剂体系中。然后使所述润滑剂乳液混入所述聚合物添加剂体系。类似地，作为另一实施方案，可使所述固体或液体润滑剂在含有所述聚合物添加剂体系的一或多种其它组分的乳液、胶乳、分散体、或悬浮液中乳化。一具体实例是可在含有两或多群聚合物添加剂粒子的高固含量乳液中加入表面活性剂并剪切混合使润滑剂乳化。类似地，由于热稳定剂多数以一般不溶于水的液体、油、固体形式提供，所以也可按此方法使热稳定剂乳化而加入所述聚合物添加剂体系中。

所述聚合物添加剂体系制备方法的另一实施方案中，通过提供适当高极性的反应性配体，与锡或该领域已知的其它稳定金属反应，所述液

体组分可含有水溶性热稳定剂。典型地通过提供短烷基（典型地有低分子量）使所述配体具有高极性。例子包括巯基乙醇或巯基乙醇酸。

所述聚合物添加剂体系制备方法的另一具体实施方案中，可用有机溶剂作为所述液相，将稳定剂和润滑剂掺入所述液体组分中。由于稳定剂和润滑剂典型地不溶于水，用有机溶剂和可选的肥皂有助于使之溶解或分散，从而可将其掺入所述聚合物添加剂体系的液体组分中。这方面，可用溶剂/油/水/皂的不同组合在所述聚合物添加剂体系的液体组分中提供一或多种添加剂如稳定剂和润滑剂的分散体或溶液。

所述聚合物添加剂体系制备方法的另一具体实施方案中，可在如上所述方法中提供的稳定剂粒子的乳液、悬浮液、分散体、或浆液存在下通过悬浮或乳液聚合使包封聚合物聚合，将各种液体和固体组分如稳定剂和共稳定剂微囊包封。

共稳定剂也很重要，包括但不限于环氧化豆油（“ESO”）、亚磷酸酯基有机化合物、 β -二酮、和某些矿物填料。可起共稳定剂作用的某些矿物填料典型地包括水滑石，它们是在大多数液体中不溶的固体。如本领域所知，共稳定剂典型地与各种锡基、混合金属基和铅基热稳定剂等一起使用。共稳定剂典型地清除 PVC 降解期间生成的盐酸。典型地，通过共稳定剂与 PVC 的降解副产物螯合而清除之。其它共稳定剂包括阻止氧化降解的抗氧化剂。

可掺入聚合物添加剂体系的液体组分中的其它稳定剂包括尿嘧啶衍生物等。典型地，0-10%（重）的这些含氮稳定剂组分可用于减少聚合物树脂如 PVC 中的降解。各种尿嘧啶衍生物在本发明中可作为如上所述其它稳定剂掺入。这种尿嘧啶衍生物的例子包括：2-苯基吡啶；氨基巴豆酸酯；N-取代的马来酰亚胺；尿嘧啶；DE19 741 778 中所述 1, 3-二烷基-6-氨基尿嘧啶衍生物；和 AU-A-48232-96 中所述吡咯并二嗪二酮。

所述聚合物添加剂体系制备方法的另一具体实施方案中，还可将用于使聚合物组合物发泡的各种发泡剂掺入所述聚合物添加剂体系中。各种发泡剂为本领域已知，可用于本发明。典型的发泡剂在升温下热降解

而生成气体。产生的气体混入熔融聚合物内，导致所述熔融聚合物形成泡沫或蜂窝结构。典型的发泡剂包括偶氮化合物和硼氢化钠，它们均可在液体介质中使用，从而加入所述聚合物添加剂体系的液体组分中。

所述聚合物添加剂体系制备方法的另一具体实施方案中，所述液体组分基本上不含水。该实施方案的一个具体实例是所述聚合物添加剂体系的一部分固体组分由溶液聚合物提供，一部分液体组分由制备所述溶液聚合物中所用溶剂提供。另一实例是先使在水介质中制备的聚合物粒子干燥，然后再分散于非水液体中。本领域已知的提供基本上不含水的聚合物粒子的各种方法均可用于本发明该实施方案中。

制备聚合物添加剂体系的另一实施方案中，所述聚合物添加剂粒子可包含至少一种选自以下组的聚合物添加剂：抗冲改性剂；加工助剂；润滑加工助剂；光学改性剂；空心球；蜡；调色剂；抗静电剂；纤维素材料；油；流变改性剂；粉末流动助剂；熔体流动助剂；分散助剂；增塑剂；填料；光学改性剂；表面粗糙度改性剂；表面化学改性剂；粘合改性剂；表面硬化剂；增容剂；扩散隔膜改性剂；硬化剂；柔软剂；脱模剂；加工改性剂；发泡剂；隔热剂；导热剂；电绝缘剂；导电剂；生物降解剂；内含脱模剂；偶联剂；阻燃剂；消烟剂。这些其它添加剂可通过以下方法掺入：将所述添加剂直接加至所述聚合物液体体系中，使所述第二添加剂乳化或悬浮于所述聚合物液体添加剂中，在制备所述聚合物液体添加剂期间使所述第二添加剂组分共聚或包封，在所述第二添加剂存在下使所述液体添加剂聚合就地形成共混物，在随后的共混或干燥或分离步骤期间加入所述第二添加剂。

制备聚合物添加剂体系的另一实施方案中，所述聚合物添加剂粒子可以是球形的。制备球形粒子的方法包括：乳液、溶液、悬浮液、分散体、超微乳液、微乳液。预想的其它非球形粒子包括：多瓣形、莓形、哑铃形、高长径比的椭球形粒子、和纤维等。这些非球形粒子可按本领域已知方法制备。

本发明另一实施方案涉及包括聚合物组分和聚合物添加剂组分的新聚合物组合物。该实施方案中，所述新聚合物组合物通过包括形成至少

所述聚合物组分和聚合物添加剂体系的共混物的步骤的方法制备，其中所述聚合物添加剂体系包括液体组分和固体组分。所述聚合物添加剂体系的固体组分又包括至少两群聚合物添加剂粒子。这些聚合物粒子群的组成基本相同，但粒度相差至少 50%。所述聚合物添加剂体系的固体重量分数也大于所述聚合物添加剂体系总重的 50%。在所述聚合物组合物制备方法的范围内，所述聚合物添加剂体系的固体组分中可还存在一或多个附加的聚合物粒子群。所述一或多种附加的聚合物粒子群可在以下至少之一方面不同：加入所述粒子给聚合物组合物赋予的性能、尺寸、化学组成、物理状态和/或形状。

本发明另一实施方案涉及制备包括聚合物组分和聚合物添加剂体系的聚合物组合物。该实施方案中，所述方法包括以下步骤：（I）使所述聚合物组分与聚合物添加剂体系接触形成混合物，其中所述聚合物添加剂体系包括 a) 液体组分和 b) 固体组分。该实施方案中，所述固体组分至少包括聚合物添加剂粒子，其中所述聚合物添加剂粒子至少包括 (i) 第一群粒子和 (ii) 第二群粒子，其中所述第一和第二群聚合物粒子的组成基本相同。虽然该实施方案中第一群粒子的平均粒径典型地比第二群粒子的平均粒径大至少 50%，但所述平均粒径可进一步改变。

本发明此实施方案中，所述方法还包括以下步骤：（II）从所述混合物中除去至少一部分所述液体组分。可采用聚合物加工领域中已知的任何除水方法。包括在所述方法的不同时刻脱水，例如在所述聚合物组分存在下脱水、在共混之前脱水、在共混期间脱水、在挤出机中脱水等是用于除水的典型操作。典型地通过加热使液体挥发而脱除。各种过滤方法如超滤、微滤、反渗透等也可用于提高可流动形式的聚合物添加剂体系的固体浓度。可流动形式的聚合物添加剂体系包括液体、溶液、乳液、胶乳、悬浮液、浆液、分散体等。

在下面列出的对所述方法的修改中预想许多通过聚合物树脂与所述聚合物添加剂体系共混制备聚合物组合物的其它实施方案。详情如下：

· 步骤（I）中，所述液体组分的存在量可为至少 1%（重），所述重量百分率是基于所述聚合物添加剂体系的总重。

·步骤(I)中,所述液体组分的存在量可低于50%(重),所述重量百分率是基于所述聚合物添加剂体系的总重。

·步骤(I)中,所述固体组分的存在量可多于50%(重),所述重量百分率是基于所述聚合物添加剂体系的总重。

·步骤(I)中,所述聚合物添加剂粒子的存在量至多为99%(重),所述重量百分率是基于所述聚合物添加剂体系的总重。

·步骤(I)中,所述液体组分可含有至少5%(重)的水,所述重量百分率是基于所述聚合物添加剂体系的液体组分的总重。

·步骤(I)中,所述液体组分可含有至多100%(重)的水,所述重量百分率是基于所述聚合物添加剂体系的液体组分的总重。

·步骤(I)中,所述液体组分可含有至少一种选自以下组的液体:水;有机溶剂;醇类;酯类;增塑剂;乳液稳定剂;消泡剂;匀染剂;抗微生物剂;UV稳定剂;润滑剂;油;染料;流变改性剂;热稳定剂;共稳定剂;抗臭氧剂;脱模剂;低聚物;单体等及其组合。

·步骤(I)中,所述液体组分可基本上不含水。

·所述聚合物添加剂粒子含有至少一种选自以下组的聚合物添加剂:抗冲改性剂;加工助剂;润滑加工助剂;光学改性剂;空心球;蜡;调色剂;抗静电剂;纤维素材料;油;流变改性剂;粉末流动助剂;熔体流动助剂;分散助剂;增塑剂;填料;光学改性剂;表面粗糙度改性剂;表面化学改性剂;粘合改性剂;表面硬化剂;增容剂;扩散隔膜改性剂;硬化剂;柔软剂;脱模剂;加工改性剂;发泡剂;隔热剂;导热剂;电绝缘剂;导电剂;生物降解剂;内含脱模剂;偶联剂;阻燃剂;消烟剂。

·所述聚合物添加剂粒子可以是球形的。

·所述第一群聚合物添加剂粒子的平均粒径可在10至50 000nm的范围内。

·所述第二群聚合物添加剂粒子的平均粒径可在约10至约50 000nm的范围内。

·所述聚合物添加剂体系可以是以下至少一种形式:乳液、悬浮液、分散体、胶乳、糊料、颗粒、粉末、或湿滤饼。

· 所述聚合物添加剂体系的固体组分可还包含以下至少之一：蜡；颜料；遮光剂；填料；片状粘土；调色剂；抗静电剂；金属；阻燃剂；热稳定剂；共稳定剂；抗臭氧剂；纤维素材料；抗冲改性剂；加工助剂；润滑加工助剂；内润滑剂；外润滑剂；油；流变改性剂；粉末流动助剂；熔体流动助剂；分散助剂；UV 稳定剂；增塑剂；填料；光学改性剂；表面粗糙度改性剂；表面化学改性剂；粘合改性剂；表面硬化剂；增容剂；扩散隔膜改性剂；硬化剂；柔软剂；脱模剂；加工改性剂；发泡剂；隔热剂；导热剂；电绝缘剂；导电剂；生物降解剂；抗静电剂；内含脱模剂；偶联剂；阻燃剂；消烟剂；防滴剂；或着色剂。

· 所述聚合物组分可包含以下至少之一：聚酰胺、芳族聚酯、聚碳酸酯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯树脂、甲基丙烯酸甲酯共聚物、聚烯烃、聚卤代乙烯、聚酰胺、环氧树脂、聚缩醛、聚氨酯、和热固性树脂、聚醚酮、聚丙烯酸酯、聚砒、聚酰亚胺等、及其共聚物、接枝物、和共混物。

· 形成所述共混物时，所述聚合物组分开始时可为液相。

· 形成所述共混物时，所述聚合物组分开始时可为固相。

· 形成所述共混物之后，所述聚合物组分可为液相。

· 形成所述共混物之后，所述聚合物组分可为固相。

· 形成所述共混物时，所述聚合物组分与所述聚合物添加剂体系的至少一部分液体组分反应。

· 形成所述共混物时，所述聚合物组分与所述聚合物添加剂体系的至少一部分固体组分反应。

· 形成所述共混物时，所述聚合物组分不与所述聚合物添加剂体系的固体组分或所述聚合物添加剂的液体组分反应。

· 形成所述共混物时，所述聚合物添加剂体系的至少一部分固体组分与所述聚合物添加剂的至少一部分液体组分反应。

· 形成所述共混物时，所述聚合物添加剂体系的固体组分不与所述聚合物添加剂的液体组分反应。

· 形成所述共混物时，所述聚合物添加剂体系的至少一部分固体组

分形成副产物。

- 形成所述共混物时，所述聚合物添加剂体系的至少一部分液体组分形成副产物。

- 形成所述共混物时，所述聚合物添加剂体系的固体组分和所述聚合物添加剂的液体组分都不形成副产物。

- 形成所述共混物之后，所述共混物可含有至少一部分所述聚合物添加剂的液体组分。

- 形成所述共混物之后，所述共混物可制成包含至少一部分所述聚合物添加剂的液体组分的产品。

- 形成所述共混物之后，所述共混物可制成基本上不含所述聚合物添加剂的液体组分的产品。

- 形成所述共混物之后，所述共混物可基本上不含所述聚合物添加剂的液体组分。

- 所述聚合物组合物可还含有至少一种第二聚合物添加剂体系。

- 形成所述共混物时，所述第二聚合物添加剂体系的至少一部分可与所述第一聚合物添加剂体系的至少一部分反应。

- 形成所述共混物时，所述第二聚合物添加剂体系可基本上不与所述第一聚合物添加剂体系反应。

- 形成所述共混物时，所述第二聚合物添加剂体系的至少一部分可反应生成副产物。

- 形成所述共混物时，所述第二聚合物添加剂体系可基本上不反应生成副产物。

- 所述聚合物组合物可包含以下至少之一：蜡；颜料；遮光剂；填料；片状粘土；调色剂；抗静电剂；金属；阻燃剂；热稳定剂；共稳定剂；抗臭氧剂；纤维素材料；抗冲改性剂；加工助剂；润滑加工助剂；内润滑剂；外润滑剂；油；流变改性剂；粉末流动助剂；熔体流动助剂；分散助剂；UV 稳定剂；增塑剂；填料；光学改性剂；表面粗糙度改性剂；表面化学改性剂；粘合改性剂；表面硬化剂；增容剂；扩散隔膜改性剂；硬化剂；柔软剂；脱模剂；加工改性剂；发泡剂；隔热剂；导热

剂；电绝缘剂；导电剂；生物降解剂；抗静电剂；内含脱模剂；偶联剂；阻燃剂；消烟剂；防滴剂；或着色剂。

- 形成所述共混物之后，所述共混物可制成一种制品。
- 形成所述共混物之后，可用所述共混物制成一种制品。
- 所述聚合物组分可以是粉末形式的。
- 所述聚合物组分可以是湿滤饼形式的。
- 所述聚合物组分可以是熔体形式的。
- 所述聚合物添加剂体系可以是乳液形式的。
- 所述聚合物添加剂体系可以是凝固的淤浆或湿滤饼形式的。
- 所述聚合物添加剂颗粒可包含至少 10%（重）橡胶态芯。
- 在包含橡胶态芯的聚合物添加剂粒子中，所述橡胶态芯可超过所述接枝共聚物的 70%（重）。
- 在包含橡胶态芯的聚合物添加剂粒子中，所述橡胶态芯可占所述接枝共聚物的 90 至 95%（重）。
- 聚合物添加剂体系与聚合物组分聚合物之干重量比可在 0.1: 99.9 至 50: 50 的范围内。

在用本发明聚合物添加剂体系使聚合物组分改性的聚合物组合物一制备方法中，使所述聚合物组分与至少一种聚合物添加剂体系共混形成所述聚合物组合物。所述共混步骤可通过以下方法之一或多种方法进行：将所述聚合物添加剂体系掺入聚合物组分中，典型地，所述聚合物添加剂体系有可流动形式如乳液、流体、胶乳、浆液、分散体、或悬浮液，所述共混步骤可在制备所述聚合物组分的任何阶段发生，这些阶段包括合成和/或随后的分离和配混；将所述聚合物添加剂体系掺混至所述聚合物组分中，所述聚合物组分典型地为固体形式，所述聚合物组分的各种固体形式包括：粉末、颗粒、和切粒，所述聚合物组分也可有可流动形式如乳液、流体、胶乳、淤浆、分散体、或悬浮液。

通过所述聚合物组分与所述聚合物添加剂体系共混制备所述聚合物组合物的一具体实施方案中，可在使用或不使用机械搅拌和热的情况下发生共混。可通过将所述聚合物添加剂体系直接加至熔融态的聚合物组

分中发生共混。所述熔融态可在用于生产的最后熔融加工步骤期间或在制备聚合物共混物用于后续加工和最终成形的中间熔融加工步骤期间出现。典型的方法是将聚合物添加剂体系加至所述聚合物组分中，所述聚合物组分为粉末形式。然后通过剪切搅拌和可选的热处理形成掺混粉末形式的聚合物组合物。所得粉末状聚合物组合物适用于通过聚合物和塑料加工领域中已知的标准熔融加工技术进行熔融加工。这些加工技术典型地包括挤出、捏合机配混或静态混合、注塑、吹塑、热成形、压延等。可通过机械摩擦例如使用热动掺混机、捏合机或挤出机，或利用电器即在电热装置中提供热量。此外，通常可有效地利用真空除去低沸点液体组分如水。

完成所述共混步骤的另一方法是在合成所述聚合物组分时将所述聚合物添加剂体系加至所述聚合物组分中。例如，液体组分包含水的聚合物添加剂体系可容易地在聚合物组分反应容器或在适合的混合装置中与水法制备的聚合物组分共混。随后，可用与用于所述聚合物组分的相同或不同的干燥设备使所述聚合物组合物干燥。因此，预计该实施方案可使所述聚合物组分和所述聚合物添加剂体系共混并一起干燥。

制备利用所述高固含量聚合物添加剂体系使聚合物组分改性的聚合物组合物的另一实施方案中，所述固体组分中的聚合物粒子可有以下物理性质：低 T_g 聚合物的分数高，高分子量，折光指数与所述聚合物接近或相等。这些物性适用于提供以下作为塑料添加剂的功能：改进抗冲性、有助于加工和熔体强度提高、透明度或低浊度。

制备利用所述高固含量聚合物添加剂体系使聚合物组分改性的聚合物组合物的另一实施方案中，所述固体组分中的聚合物粒子也可有以下化学性质：丙烯酸或饱和的化学结构；聚合物组分与聚合物基体组成溶混或相容。这些化学性质适用于提供以下作为塑料添加剂的功能：热和 UV 稳定性、分散性和易掺混至所述聚合物组分中。

制备所述聚合物组合物的一具体实施方案中，所述聚合物添加剂体系的固体组分存在量为至少 50%（重），所述重量百分率是基于所述聚合物添加剂体系的总重。如果所述固体组分的存在量低于 50%，则所述

聚合物添加剂的制备方法将不这样经济有效，最终除去更大量的液相在技术上更困难。典型地，所述固体组分的存在量超过 55%（重），更典型地超过 60%（重），最典型地超过 65%（重）。

制备聚合物组合物的另一实施方案中，所述聚合物添加剂体系的固体组分存在量至多为 99%（重），典型地至多为 75%（重），所述重量百分率是基于所述聚合物添加剂体系的总重。如果所述固体组分的存在量大于 75%，则附聚和/或高粘度可能影响所述聚合物添加剂体系的处理和加工。

制备聚合物组合物的另一实施方案中，所述聚合物添加剂体系的液体组分可基本上不含水。但典型地所述聚合物添加剂体系在其加入该方法时含有至少 5%（重）的水。但在加工过程中，可使任何挥发性组分（包括水）脱挥发分从而使加工后所述聚合物组合物中剩余的液体组分量减少。加工后保留在所述聚合物组合物中的聚合物添加剂体系的重量百分率可在低于 50%至 100%的范围内，所述重量百分率是基于该方法中加入的聚合物添加剂体系的总重量。其中加工后保留在所述聚合物组合物中的聚合物添加剂体系低于 50%的一实施方案发生在 50%固体聚合物添加剂体系的所有液体都脱挥发分且一部分固体组分降解、反应、或变形。

制备所述聚合物组合物的一个实施方案中，加工后保留在所述聚合物组合物中的聚合物添加剂体系的重量分数可在 0.01 至 99%的范围内，所述重量分数是基于所述聚合物添加剂体系和所述聚合物组分的总重。典型地，加工后保留在所述聚合物组合物中的聚合物添加剂体系的重量分数在 0.5 至 50%的范围内，更典型地为 0.5 至 25%（重），所述重量分数是基于所述聚合物添加剂体系和所述聚合物组分的总重。

制备聚合物组合物的一个实施方案中，所述聚合物添加剂体系的液体组分可以是 100%（重）的水。所述液体组分的含水量低于 100%时，所述液体组分可还含有至少一种选自以下组的液体：有机溶剂；醇类；酯类；增塑剂如邻苯二甲酸二辛酯等；乳液稳定剂；消泡剂；匀染剂；抗微生物剂；UV 稳定剂；润滑剂；油；染料；流变改性剂；热稳定剂；

共稳定剂；抗臭氧剂；和脱模剂，低聚物、单体等。

制备聚合物组合物的其它实施方案中，所述聚合物添加剂体系为以下至少一种形式：乳液、悬浮液、分散体、胶乳、糊料、颗粒、粉末、或湿滤饼。形成乳液、悬浮液、分散体、胶乳、糊料、颗粒、粉末、或湿滤饼的条件如下：对于乳液、悬浮液、分散体、胶乳而言，基本条件是使聚合物相存在或悬浮于连续的液相内。糊料和湿滤饼的特点在于除去部分液相和/或有高浓度（典型地附聚或凝固）的聚合物相。颗粒和粉末的特点在于实际上所有的水已被去除（99%），其中较小的粒子附聚或熔凝成较大的粒子（例如对于粉末而言大于约 $10\mu\text{m}$ ，对于颗粒而言大范围的）。

制备聚合物组合物的一实施方案中，一或多种附加的添加剂可与所述聚合物添加剂体系一起或与所述聚合物添加剂体系分开地加至所述方法中。所述一或多种附加的添加剂包括：蜡；颜料；遮光剂；填料；片状粘土；调色剂；抗静电剂；金属；阻燃剂；热稳定剂；共稳定剂；抗臭氧剂；纤维素材料；抗冲改性剂；加工助剂；润滑加工助剂；内润滑剂；外润滑剂；油；流变改性剂；粉末流动助剂；熔体流动助剂；分散助剂；UV 稳定剂；增塑剂；填料；光学改性剂；表面粗糙度改性剂；表面化学改性剂；粘合改性剂；表面硬化剂；增容剂；扩散隔膜改性剂；硬化剂；柔软剂；脱模剂；加工改性剂；发泡剂；隔热剂；导热剂；电绝缘剂；导电剂；生物降解剂；抗静电剂；内含脱模剂；偶联剂；阻燃剂；消烟剂；防滴剂；或着色剂。

该方法的另一实施方案中，一或多种附加的添加剂可通过以下一或多种方法与所述聚合物添加剂体系分开地掺入所述聚合物组合物中：在所述聚合物组分的聚合或生产期间将一或多种附加的添加剂直接加入所述聚合物组分中；在粉料共混或配混步骤期间使所述一或多种附加的添加剂后共混至所述聚合物组分中；将所述一或多种附加的添加剂直接加入所述熔融加工步骤中；使所述一或多种附加的添加剂与附加的添加剂共混形成共混添加剂，然后将所述共混添加剂加入所述聚合物组分或所述聚合物组合物中。

制备聚合物组合物的一实施方案中，所述聚合物组分可含有至少一种本领域技术人员已知的任何聚合物材料。聚合物材料的典型实例包括：芳族聚酯、聚碳酸酯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯类树脂、甲基丙烯酸甲酯共聚物、聚烯烃、聚卤代乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯（“ABS”）树脂、聚酰胺、环氧树脂、聚缩醛、环氧树脂、聚氨酯、热固性树脂、聚酮、聚醚醚酮、及其共混物、接枝物、和共聚物。

由于各类聚合物对湿度和水中存在的其它污染物敏感度不同，所以优选一些聚合物添加剂体系。由于PVC在典型的加工条件下对湿度很不敏感，所以用于PVC的聚合物添加剂体系可含水。然而，某些聚合物如芳族聚酯在加工期间必须基本上不含水。其它聚合物如聚酰胺吸水，也可水解产生各种加工问题。因而，所述聚合物添加剂体系的液体组分的选择将随使用所述聚合物添加剂体系的聚合物组分而改变。

本发明方法的一个具体实施方案中，含多于50%（重）固体组分和低于50%（重）水的乳液形式的聚合物添加剂体系加入在高速炼胶机中的PVC粉末母料中。该实施例中，所述母料典型地含有各种其它添加剂如本领域已知用于制备硬质PVC异型材的加工助剂、润滑剂、和稳定剂。该实施例中，所述聚合物添加剂体系含有适用作抗冲改性剂的较小和较大聚合物添加剂粒子群。所述较小粒子群的平均粒径为约100至120nm，所述较大粒子群的平均粒径为约300至350nm。较小与较大聚合物粒子群之重量比为约70:30。这两个聚合物粒子群均为与聚甲基丙烯酸甲酯壳接枝的交联聚丙烯酸丁酯芯粒子，所述粒子的化学组成基本相同。这些聚合物粒子中，所述聚丙烯酸丁酯聚合物的重量百分率大于90%（基于所述芯/壳粒子的总重），因而干粉形式的这些聚合物粒子不易分离。所述聚合物添加剂体系/PVC在高速炼胶机中共混产生热。水因所产生的热蒸发而除去。除去水之后，所述聚合物组合物中剩余的所述聚合物添加剂体系的固体组分的重量分数（即所述PVC母料加抗冲改性剂中所述抗冲改性剂粒子的重量百分率）在1和20%（重）之间。然后将所得聚合物组合物挤成异型材。所得异型材的抗冲强度比未改性的PVC母料改善。

制备聚合物组合物的一实施方案中，形成所述共混物时，所述聚合物组分与所述塑料添加剂体系的至少一部分液体组分反应。反应性组分适用于增强所述添加剂与聚合物基体之间的分散和粘合。例子包括：在所述添加剂的化学结构内掺入酸、酰胺、胺、环氧基、酞官能团；离子官能团以促进与所述聚合物中的选择基团反应。羟基官能团也适用于提供与其它极性组分的相容性。其它例子包括加入两种聚合物，其一有酸官能团，另一有环氧官能团，使之在共混加工期间共价键合。此类反应性添加剂组分的用途包括改善熔体强度低的聚合物组分的耐熔垂性。

制备聚合物组合物的一实施方案中，形成所述共混物时，所述聚合物组分不与所述塑料添加剂体系的固体组分或液体组分反应。非反应性组分可用于形成第二相以增强机械或流变性质。非反应性组分也可用于产生可溶混共混物，其中所述聚合物组分和所述聚合物添加剂体系中的一或多种聚合物相互溶混。非反应性聚合物组分的例子包括基本上无官能团的聚合物，即不含或几乎不含官能团的聚合物，如聚烯烃等。

36

分的混合和化学键合。例子包括：悬乳于苯乙烯中的反应性液态橡胶或其它自由基反应性单体作为热固性体系的改性剂等。

制备聚合物组合物的一实施方案中，形成所述共混物时，所述塑料添加剂体系的固体组分不与塑料添加剂的液体组分反应。非反应性组分适用于与最终体系形成非化学键合的共混物。非反应性组分还可用于从所述聚合物组合物中完全除去所述液相。例如，加入悬浮或溶解于溶剂或水中的聚合物组分、然后干燥或使溶剂蒸发适用于从所述聚合物组合物中除去所述液相。而且，将乳化或未乳化的矿物油加入水基聚合物乳液作为添加剂体系可用于改善后续加工步骤期间的熔体流动。还可使所述聚合物组分溶解或分散在液体润滑剂或稳定剂中。

制备聚合物组合物的一实施方案中，形成所述共混物时，至少一部分塑料添加剂体系的固体组分生成副产物。所述副产物在聚合物组合物中有作用时生成副产物是有用的。有用的典型副产物可在共混过程中形成或在产品的后续使用老化期间形成。有用的副产物可在塑料加工条件用各种已知的稳定剂技术形成。例如，已知在接近或高于 200℃ 下有机锡硫醇盐、钙混合金属羧酸盐、和某些有机基稳定剂反应生成副产物以稳定聚合物树脂如 PVC。稳定剂的用量典型地在 0.2 至 2%（基于树脂）之间。加工期间，这些稳定剂经过化学变化而生成副产物。所述稳定剂可经过完全或部分化学变化生成可有效减少 PVC 树脂降解的副产物。

制备聚合物组合物的一实施方案中，形成所述共混物时，所述塑料添加剂体系的固体组分和液体组分都不生成副产物。典型地，如果所述副产物对形成的产品有害，则所述副产物特别无用。生成无用副产物的例子包括：所述聚合物添加剂体系中存在可产生不能接受的臭味或渗移的残余单体；存在在所述熔融加工步骤期间可能生成气体的水或其它挥发性组分；存在可反应和促使所述聚合物组合物中任何聚合物降解或后交联的催化剂或其它反应性物质；存在可促使热降解的残余盐或乳化剂。例子包括：常用作表面活性剂的月桂基硫酸钠，本领域公知它生成副产物二月桂基醚和焦硫酸钠。这些副产物有可能在所述添加剂-基质体系中产生颜色或其它不稳定性。离子如 Ca^{++} 也可与某些聚合物基体发

生反应或交联，而阴离子如 Cl^- 通常可导致金属腐蚀。

制备聚合物组合物的一实施方案中，形成所述共混物之后，所述共混物可含有至少一部分所述塑料添加剂的液体组分。该实施方案中，所述液体组分可起添加剂的作用如增塑剂、稳定剂、润滑剂、加工助剂等。

制备聚合物组合物的另一实施方案中，形成所述共混物之后，所述共混物可制成包含至少一部分所述塑料添加剂的液体组分的产品。这可发生在用不使所述液体组分完全挥发的熔融加工技术将所述聚合物共混物熔融加工制成产品时。典型地，所述液体组分的沸点接近或高于所述熔融加工温度，和/或使所述熔融加工系统封闭以防止任何挥发性组分溢出。这适用于所述液体组分起添加剂作用时，如增塑剂、润滑剂、加工助剂、或稳定剂等。

所述液体去除步骤中，可在所述方法的不同时刻除去所述液体形成聚合物组合物，如在所述聚合物基体存在下脱水、在共混之前脱水、在共混期间脱水、在挤出机中脱水等。

制备聚合物组合物的另一实施方案中，所述共混物可制成基本上不含所述塑料添加剂的液体组分的产品。在干燥、共混或熔融加工步骤期间除去所述液体组分时可能出现此情况。典型地，通过干燥或通过加热和除去生成的气体脱挥发分除去所述液体。该方法也可通过其它分离方法如物理分离例如从固体中滤去液体辅助或完成。这适用于所述液体的存在不利于所述聚合物组合物的性能时。残留液体可能有害的一个具体实例是存在水可能对聚合物组合物的粉末性质有不利影响。残留液体也可能对聚合物共混物的加工流变性不利。聚合物组合物中残留液体也可能对最终塑料部件的外观和完整性有不利影响，如因存在水或其它挥发物在熔融加工步骤期间产生气泡。

因此，制备聚合物组合物的另一实施方案中，所述共混物可基本上不含所述塑料添加剂的液体组分。在熔融加工步骤之前或期间除去所述液体的方法中可能出现此情况。此外，另一实施方案中，所述聚合物组合物可至少包含第二聚合物添加剂体系。可使用一或多个附加的聚合物添加剂体系，附加添加剂可直接掺入所述聚合物组分中，或在后续共混、

配混和/或熔融加工步骤中掺入。这适用于需要或要求所述液体添加剂未提供的附加功能时，如热稳定作用和润滑作用等。

此外，所述第二聚合物添加剂体系的至少一部分可与所述第一聚合物添加剂体系的至少一部分反应。稳定剂与某些共稳定剂组合时可能发生促使添加剂之间反应的典型情况。希望交联和/或接枝时添加剂之间的反应性也很重要，如在多元醇和环氧化物中为使某些树脂体系固化。

此外，形成所述共混物时，所述第二聚合物添加剂体系的至少一部分反应生成一或多种副产物。该实施方案中，副产物的生成可以与上述第一聚合物添加剂的任何反应性基本相同的方式出现。

另一具体实施方案中，形成所述共混物时，第二聚合物添加剂体系可基本上不反应生成副产物。如前面对第一聚合物添加剂体系所述，这适用于副产物是有害的场合，如以下情况下中：生成挥发分；在成品塑料制品表面上生成污染物如黑斑；生成促进降解的污染物等。

制备聚合物组合物的其它具体实施方案中，所述聚合物组合物可还包含以下至少之一：蜡；颜料；遮光剂；填料；片状粘土；调色剂；抗静电剂；金属；阻燃剂；热稳定剂；共稳定剂；抗臭氧剂；纤维素材料；抗冲改性剂；加工助剂；润滑加工助剂；内润滑剂；外润滑剂；油；流变改性剂；粉末流动助剂；熔体流动助剂；分散助剂；UV 稳定剂；增塑剂；填料；光学改性剂；表面粗糙度改性剂；表面化学改性剂；粘合改性剂；表面硬化剂；增容剂；扩散隔膜改性剂；硬化剂；柔软剂；脱模剂；加工改性剂；发泡剂；隔热剂；导热剂；电绝缘剂；导电剂；生物降解剂；抗静电剂；内含脱模剂；偶联剂；阻燃剂；消烟剂；防滴剂；和着色剂。

制备聚合物组合物的另一具体实施方案中，所述接触步骤开始时，所述聚合物组合物中聚合物添加剂体系的液体组分含量在 0.01 至低于 50%（重）的范围内，所述重量百分率是基于所述接触步骤开始时所述聚合物组合物的总重量。如果该重量浓度不在此范围内，则不能获得该方法的优点。更典型地，此重量浓度在约 0.02 至 40% 的范围内。最典型地此重量浓度在约 0.5 至 30% 的范围内。

制备聚合物组合物的一实施方案中，步骤（II）之后（其中至少一部分所述液体组分被去除），保留在所述聚合物组合物中的所述聚合物添加剂体系的液体组分的量在大于 0 至 100%（重）的范围内，所述重量百分率是基于除去一部分之前所述聚合物添加剂体系的总液体组分。典型地，此重量百分率在约 0.02 至 99.5% 的范围内，更典型地为约 0.5 至 50%，最典型地为约 0.5 至 25%，所述重量百分率是基于除去一部分之前所述聚合物添加剂体系的总液体组分。

制备聚合物组合物的其它具体实施方案中，形成所述聚合物组合物之后，所述聚合物组合物可直接形成制品、用于形成制品、或进一步用作添加剂。由所述聚合物组合物直接形成制品中，所述聚合物组合物典型地在不先如下面所述分离出所述聚合物组合物的情况下经附加的形成制品过程。另一方面，用所述聚合物组合物形成制品时，典型地先将所述聚合物组合物分离成可在形成制品的聚合物/塑料加工设备中易于使用的形式。易于使用的形式的例子包括但不限于：液体、溶液、糊料、湿滤饼、分散体、乳液、晶格、粉末、颗粒、或片等。

另一实施方案中，所述聚合物组合物可进一步用作添加剂。在此情况下，所述聚合物添加剂体系/聚合物组分添加剂可用作添加剂浓缩物。添加剂浓缩物典型地以固体形式如粒、粉或片提供，用于随后与所述聚合物组分相同或相容的聚合物和塑料一起加工。所述浓缩型添加剂典型地提供比纯添加剂更易处理和分散于聚合物组分中的添加剂。添加剂浓缩物含有至少 1%（重）所述聚合物组分，将所述聚合物添加剂体系制成所述固体形式。典型地，添加剂浓缩物含有至少 5%（重）、更典型地至少 10%（重）、最典型地至少 20%（重）所述聚合物组分，所述重量百分率是基于所述聚合物组合物的总重。

本发明另一实施方案是由本发明聚合物组合物形成制品。形成制品的方法包括挤出、压延、注塑、热成形、压延、滚塑、吹塑、和塑料加工领域公知的其它方法。所有已知的塑料部件均可用这些方法和聚合物组合物制造。本发明聚合物组合物的典型用途是在可用这些方法制备的所有塑料和聚合物制品中。所述制品的典型实例包括但不限于：包装材

料如塑料薄膜和片材；建筑制品如 PVC 侧轨和异型材；汽车和耐用消费品如聚烯烃车身镶板和热塑性工程塑料零部件；电器框架和计算机零部件；运动设备中所用热塑性弹性体等。